

INTERNATIONAL COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing: 20 April 2000 (20.04.00)	
International application No.: PCT/JP99/05627	Applicant's or agent's file reference: KA021PCT
International filing date: 12 October 1999 (12.10.99)	Priority date: 12 October 1998 (12.10.98)
Applicant: SUZUKI, Noriyuki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

27 January 2000 (27.01.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer: J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

EP



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 KA021PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/05627	国際出願日 (日.月.年) 12.10.99	優先日 (日.月.年) 12.10.98
出願人(氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 2 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L67/00, C08G63/78, C08G64/20, C08K3/34, C08L69/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G63/78-63/87, C08G64/20-64/38, C08K3/34, C08L67/00-67/04, C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-118792, A (三菱化学株式会社) 6. 5月. 1997 (06. 05. 97)、第2頁左欄第2行-第10行、第2頁右欄第47行-第3頁左欄第24行 (パテントファミリーなし)	1-12
A	J P, 6-89236, B2 (東レ株式会社) 9. 11月. 1994 (09. 11. 94)、第1頁左欄第2行-第9行、第3頁左欄第28行-第35行 (パテントファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/00, C08G63/78, C08G64/20, C08K3/34, C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08G63/78-63/87, C08G64/20-64/38, C08K3/34, C08L67/00-67/04, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-118792, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1997 (06.05.97), page 2, left column, lines 2-10; page 2, right column, line 47 to page 3, left column, line 24, (Family: none)	1-12
A	JP, 6-89236, B2 (Toray Industries, Inc.), 09 November, 1994 (09.11.94), page 1, left column, lines 2- 9; page 3, left column, lines 28-35 (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2000 (07.01.00)Date of mailing of the international search report
18 January, 2000 (18.01.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 KA021PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/05627	国際出願日 (日.月.年) 12.10.99	優先日 (日.月.年) 12.10.98
国際特許分類 (IPC) Int. Cl ¹ C08L67/00, C08G63/78, C08G64/20, C08K3/34, C08L69/00		
出願人 (氏名又は名称) 鐘淵化学工業株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 27.01.00	国際予備審査報告を作成した日 14.02.00	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 森川 聡	4 J 9268
電話番号 03-3581-1101 内線 3456		

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

1-12

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

1-12

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

1-12

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

請求項1-8、11及び12の樹脂組成物の膨潤性ケイ酸塩に特定のシラン系化合物が導入されたシラン粘土複合体を含有する点、請求項9及び10の樹脂組成物の製造方法の膨潤性ケイ酸塩に特定のシラン系化合物が導入されたシラン粘土複合体と分散媒とを含む粘土分散体を調整する点は、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されていないし、当業者にとって自明なものでもない。

47
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference KA021PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/05627	International filing date (day/month/year) 12 October 1999 (12.10.99)	Priority date (day/month/year) 12 October 1998 (12.10.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 67/00, C08G 63/78, 64/20, C08K 3/34, C08L 69/00		
Applicant KANEKA CORPORATION		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 27 January 2000 (27.01.00)	Date of completion of this report 14 February 2000 (14.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/JP99/05627

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

national application No.

PCT/JP99/05627

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

It is neither described in any of the documents cited in the ISR nor obvious to a person skilled in the art that a resin composition contains a silane clay complex with a specific silane compound introduced into a silicate capable of swelling as described in claims 1-8 and 11-12, and that a clay dispersion containing (1) a silane clay complex with a specific silane compound introduced into a silicate capable of swelling and (2) a dispersion medium is produced according to the process for producing a resin composition described in claims 9-10.



(51) 国際特許分類7 C08L 67/00, C08G 63/78, 64/20, C08K 3/34, C08L 69/00	A1	(11) 国際公開番号 WO00/22042 (43) 国際公開日 2000年4月20日(20.04.00)												
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05627 (22) 国際出願日 1999年10月12日(12.10.99) (30) 優先権データ <table border="0"> <tr> <td>特願平10/289016</td> <td>1998年10月12日(12.10.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/332951</td> <td>1998年11月24日(24.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/73225</td> <td>1999年3月18日(18.03.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/119075</td> <td>1999年4月27日(27.04.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木紀之(SUZUKI, Noriyuki)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-B504 Osaka, (JP) 野間智也(NOMA, Tomoya)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-B306 Osaka, (JP) 興梠光治(KOUROGI, Mitsuharu)[JP/JP] 〒566-0072 大阪府摂津市鳥飼西5-5-31-A407 Osaka, (JP)		特願平10/289016	1998年10月12日(12.10.98)	JP	特願平10/332951	1998年11月24日(24.11.98)	JP	特願平11/73225	1999年3月18日(18.03.99)	JP	特願平11/119075	1999年4月27日(27.04.99)	JP	(74) 代理人 弁理士 山本秀策(YAMAMOTO, Shusaku) 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
特願平10/289016	1998年10月12日(12.10.98)	JP												
特願平10/332951	1998年11月24日(24.11.98)	JP												
特願平11/73225	1999年3月18日(18.03.99)	JP												
特願平11/119075	1999年4月27日(27.04.99)	JP												
(54) Title: RESIN COMPOSITIONS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 樹脂組成物およびその製造方法 (57) Abstract Resin compositions containing polycarbonate, polyarylate or a thermoplastic polyester resin with a silane clay complex. The silane clay complex is prepared by introducing into a swelling silicate a silane compound represented by the following general formula (1): Y_nSiX_{4-n} , wherein n is an integer of 0 to 3; Y is optionally substituted C_{1-25} hydrocarbyl; and X is a hydrolyzable group or hydroxy, provided that n Y's and (4-n) X's are the same or different. These resin compositions satisfy at least one of the following conditions: (a) the silane clay complex has an average layer thickness of 500 Å or less; and (b) the [N] value is 30 or more and the average aspect ratio is from 10 to 300. In case of polyester resin compositions, definite conditions on rheological properties represented by η_c , 3η , $\Delta\eta_c$ and $J_{e0}\eta_0$ are to be satisfied too.														

ポリカーボネート、ポリアリレートまたは熱可塑性ポリエステルである樹脂とシラン粘土複合体とを含有する樹脂組成物。シラン粘土複合体は、膨潤性ケイ酸塩に一般式 (1) : Y_nSiX_{4-n} (1)

(式中、nは0～3の整数であり、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基であり、Xは加水分解性基または水酸基であり、n個のYおよび4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい)

で表されるシラン系化合物が導入されることにより調製される。この樹脂組成物では：(a) シラン粘土複合体の平均層厚が500Å以下であること；および、(b) [N] 値が30以上であり、かつ平均アスペクト比が10～300であることの、少なくとも1方の条件が満たされる。ポリエステル樹脂組成物の場合、さらに、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および $J_{e,0}\eta_0$ で示されるレオロジー特性について所定の条件が満たされる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

樹脂組成物およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、または熱可塑性ポリエステル樹脂とシラン粘土複合体とを含有する樹脂組成物、および該樹脂組成物の製造方法に関する。

10 背景技術

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、寸法精度および耐熱性に優れるため、精密機械部品、自動車部品、OA機器部品などの分野で広く用いられている。ポリアリレート樹脂は、耐熱性、透明性、耐衝撃性、寸法精度および耐候性に優れるため、電気・電子部品、精密機械部品、自動車部品、食品・医療用材料などの分野で広く用いられている。ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械物性、電気的特性などに優れるため、例えば繊維またはフィルムの形態で、電気・電子部品、機械部品、OA機器部品、家電製品部品などの分野で広く用いられている。これらの樹脂のいずれについても、その機械的特性および耐熱性などをさらに向上させることが求められている。例えば、カメラ、時計などの精密機械部品に用いるポリアリレート樹脂には、剛性、寸法精度、低い反りおよび表面平滑性が高いレベルで求められている。

以上のような観点から、樹脂に様々な充填剤、例えばガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの繊維状無機物、ガラスフレーク、ガラスビーズ、タルク、マイカ、カオリンなどの粒子状無機物などを配合することが行われてきた。しかし、無機物の配合によって樹脂の機械的特性などは確かに改善され

るものの、成形品の表面外観が損なわれ、比重が増加するという問題があった。また、射出成形時、繊維状無機物の配向によって、異方性が生じるという問題があった。さらに、ポリカーボネート樹脂およびポリアリレート樹脂については、その大きな特長である透明性が損なわれるという問題があった。

- 5 繊維状無機物または粒子状無機物の配合によって生じ得るこれらの問題点は、一般に、無機物の分散不良および分散粒子のサイズが大きすぎることに起因するものと考えられてきた。

10 無機物充填剤の樹脂への微分散化技術に関しては、以下のような種々の技術が公開されている：（１）シラン系化合物などの有機金属化合物が結合し、平均層厚が約 50 Å 以下かつ最大層厚が約 100 Å 以下である層状粒子と樹脂マトリックスとを含有する樹脂複合材料（国際公開 WO 95/06090 号、米国特許第 5,514,734 号、国際公開 WO 93/04118 号、および国際公開 WO 93/11190 号）；（２）熱可塑性樹脂中に平均層厚が 25～1000 Å でアスペクト比が 20～300 である層状ケイ酸塩が分散された樹脂組成物（特開平 9-124836 号）；（３）層電荷が 0.2 から 1.0 である層状無機充填剤をグリコール類で膨潤処理した後、熱可塑性ポリエステル樹脂を重合させる方法（特開平 7-26123 号公報）、（４）タルクとケイフッ化アルカリとの混合物を加熱処理して得られる無機化合物（例えば、膨潤性フッ素雲母など）をグリコール類で膨潤処理した後、熱可塑性ポリエステル樹脂を重合させる方法（特開平 7-268188 号公報、および特開平 8-73710 号公報）；（５）有機オニウムイオンで変性した層状ケイ酸塩と相溶化剤との存在下で熱可塑性ポリエステル樹脂を重合する方法（特開平 3-62846 号公報）；（６）熱可塑性ポリエステル樹脂の重合反応の任意の段階で膨潤性フッ素雲母およびプロトン酸を配合する方法（特開平 8-120071 号公報）；ならびに（７）熱可塑性ポ
20 リエステル樹脂を重合する際に平均粒径 200 nm 以下の粒子を 0.1～10 重量%含有するスラリーを連続添加する方法（特開平 9-328538 号公報）。

25

上記（１）の技術では、カプロラクタムが共重合されたイソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが結合したモンモリロナイトとナイロン６とからなるナイロン６系複合材料が得られる。しかし、ナイロン６を用いたこの方法をポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、または熱可塑性ポリエステル樹脂に直接適用することによって、層状粒子が微分散化した樹脂複合材料とすることは困難である。上記（２）の技術では、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、水で膨潤化した膨潤性雲母またはキシレンで膨潤化したアルキルアンモニウム処理膨潤性雲母をポリブチレンテレフタレートなどと２軸押出した樹脂組成物が得られる。しかし、この技術をポリアリレート樹脂などに直接適用しても、層状ケイ酸塩の微分散化は不完全でかつ不均一であるため、所望の物性を有する樹脂組成物を得ることは困難である。上記（３）から（７）の技術では、層状ケイ酸塩の熱可塑性ポリエステル樹脂への微分散化はいずれも不十分であり、所望の物性を有する樹脂組成物を得ることは困難である。

上記の問題に加えて、熱可塑性ポリエステル樹脂に関しては、ポリアルキレンテレフタレートの繰り返し単位を基本骨格に有するポリエステル樹脂などを成形材料として使用する場合、該樹脂の結晶化速度が小さいためにその工業的応用が限られる問題があった。例えば、通常実施されている１００℃以下の金型で成形すると、離型性が悪いために成形品の表面性（表面平滑性）が低下するなど、形状安定性が著しく損なわれ、また、金型内での保持時間を長くする必要があるために成形サイクルが長くなっていた。

このような、結晶化速度の問題に対する改善策としては、以下の物質を結晶化核剤として熱可塑性ポリエステル樹脂に添加する技術が開示されている：（ｉ）タルク、マイカ、シリカなどの無機添加剤（特公昭４６－３８７０７号公報、および特公昭４７－２７１４２号公報）；（ｉｉ） α -オレフィンと不飽和カルボン酸塩との共重合体（特公昭４５－２６２２５号公報）；および（ｉｉｉ）安息香酸ナトリウムなどの有機カルボン酸塩（特公昭４６－２９９７７号公報、およ

び特開昭54-158452号公報)。

しかし、上記(i)～(iii)の技術、すなわち単なる結晶化核剤の添加による効果は、金型への樹脂充填後の冷却時間、金型温度などの成形条件、あるいは成形品の形状に大きく左右される。従って、それらの条件によっては結晶化が十分に進まないため、十分な効果が得られない。さらに、(i)の技術では、無機添加剤を多量に添加する必要があり、その結果、得られる成形品の強度低下、色調悪化、表面性低下などが起こり、(ii)の技術では、弾性率の低下が起こり、そして(iii)の技術では、樹脂の分子量低下による機械的特性の低下が起こるという、それぞれ別の問題が生じる。

本発明者らは、層状粒子を単位層に近い(単位層の層厚みは約10 Åである)非常に薄い板状の構造としてポリカーボネートおよびポリアリレート樹脂中に含有せしめて複合材料を得、物性評価を実施した。その結果、これらの複合材料では、押出、熔融、または混練などの方法で層状粒子を積層・凝集状態のまま樹脂中に含有せしめたものと比較すれば、機械的特性および荷重たわみ温度が改良されているが、その効果は決して十分ではないことが判明した。

この結果は、特開平9-118792号公報における以下の指摘とも整合している。すなわち、ポリプロピレン系樹脂およびビニル系高分子に層状粒子を一枚一枚に分離して分子状に分散させた場合、層状粒子はラミネート構造を形成し、等方的な物性を発現しにくくなり(粘土科学、30巻(2)、143～147(1990))、さらに、それ自体もともと高い弾性率を有する層状粒子が単位層に近い状態に分離されると歪曲し、本来期待するほどの弾性率が得られないというものである。

以上のように、層状ケイ酸塩を、単に平均層厚が約50 Å以下かつ最大層厚が約100 Å以下というように単位層に近い状態で樹脂マトリックス中に分散せしめても、あるいは積層・凝集したままの状態で含有せしめても、何れの場合から

も、物性が十分に改良された樹脂組成物を得ることは困難である。従って、樹脂

組成物に良好な種々の物性を与えるように、適切な層厚を有する層状粒子を分散せしめるための技術が望まれていた。本発明の1つの目的は、このような技術を提供することにある。

熱可塑性ポリエステル樹脂に関しては、本発明者らは国際公開WO 97/44343号において、薄片状の膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されたシラン粘土複合体を利用する技術を開示した。該粘土複合体とビスヒドロキシアルキルテレフタレートなどのジオール化合物とを必須成分とするジオールスラリーを重合することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂に層状粒子が微分散化し、機械的特性などが改善されたポリエステル樹脂組成物が得られる。しかし、上記ジオールスラリーの調製には多大の時間と労力を要し、コスト高の原因となる問題があり改善が望まれていた。本発明の他の目的は、このような従来の問題を解決することにある。

熱可塑性ポリエステル樹脂に関してはまた、上述したように、結晶化速度に関する問題があり、成形条件および成形品の形状によらず、熱可塑性ポリエステル樹脂の離型性、成形サイクルなどの成形性を改善する技術が望まれていた。本発明のさらなる目的は、このような従来の問題を改善することにある。

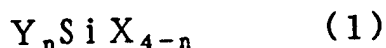
発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、適切な層厚となるように分離劈開した膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物を導入することによってシラン粘土複合体を調製し、該シラン粘土複合体を非常に微小な薄板状に細分化された状態として樹脂中に均一分散させることによって、顕著に改善された樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明によって提供される組成物は、樹脂およびシラン粘土複合体を含有する樹脂組成物であって、

該樹脂はポリカーボネート、ポリアリレートおよび熱可塑性ポリエステルから

なる群から選択され、該シラン粘土複合体は膨潤性ケイ酸塩に一般式 (1) :



(式中、nは0～3の整数であり、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基であり、Xは加水分解性基または水酸基であり、n個のYおよび4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい)

で表されるシラン系化合物が導入されることにより調製され、そして

以下の (a) および (b) の少なくとも1方の条件が満たされ:

(a) 該シラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下であること; および

(b) [N] 値が30以上 (ここで [N] 値は、該樹脂組成物の面積100 μm²中に存在する、該シラン粘土複合体の単位重量比率当たりの粒子数として定義される) であり、かつ平均アスペクト比が10～300 (ここで平均アスペクト比は、該シラン粘土複合体の層長と層厚との比の平均として定義される) であること;

ここで、該樹脂が熱可塑性ポリエステルである場合、さらに以下の (i) ~ (i i i) の少なくとも1つの条件が満たされる、樹脂組成物である:

(i) 温度280℃、歪み速度100 (1/s) での樹脂組成物の伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差 ($\eta_e - 3\eta$) が300 Pa·s 以上であること;

(i i) 温度280℃において、歪み速度100 (1/s) と歪み速度1000 (1/s) とでの樹脂組成物の伸長粘度 η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s 以上であること; および

(i i i) 温度280℃において、樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 との積 $J_{e0} \eta_0$ が0.8秒以上であること。

1つの実施態様において、上記の樹脂はポリカーボネートである。

1つの実施態様において、上記の樹脂はポリアリレートである。

1つの実施態様において、上記の樹脂は熱可塑性ポリエステルである。

1つの実施態様において、ポリエステル樹脂組成物は、上記 (i) ~ (i i i)

) のすべての条件が満たされる樹脂組成物である。

1つの実施態様において、上記シラン粘土複合体の平均層厚は500 Å以下であり、かつ最大層厚は2000 Å以下である。

1つの実施態様において、上記シラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下であり、かつ最大層厚が2000 Å以下であるとき、[N] 値は30以上である。

1つの実施態様において、上記シラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下であり、かつ最大層厚が2000 Å以下であるとき、平均アスペクト比は10～300である。

本発明によって提供される方法は、上記の樹脂組成物の製造方法であって、

- (A) 上記シラン粘土複合体と分散媒とを含む粘土分散体を調製する工程、
- (B) 重合性プレポリマーと該粘土分散体とを混合する工程、および
- (C) 該重合性プレポリマーを重合して、上記樹脂を形成する工程を包含し、

ここで、該樹脂が熱可塑性ポリエステルである場合、工程(A)において、該粘土分散体は、水を含有する分散媒を含む、方法である。

1つの実施態様において、工程(A)において調製される粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、上記膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上である。

1つの実施態様において、上記の樹脂組成物は射出成形用の組成物である。該射出成形用の組成物は、好ましくはポリエステル樹脂組成物である。

発明を実施するための最良の形態

本発明について、以下に、より詳細に説明する。

(ポリカーボネート樹脂)

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、特に限定されるものではなく、脂肪族、脂環族、および芳香族ポリカーボネートのいずれも含むものであるが、中では芳香族ポリカーボネートが好ましい。芳香族ポリカーボネートは、多価フ

エノール類を含むことのある1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカーボネート、ビスアリールカーボネート、ホスゲンなどの炭酸エステル類との反応により製造され得る。

ビスフェノール類としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、
5 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、
10 2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、
15 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジベンジルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレインなどが挙げられる。この中で最も代表的なものは、ビスフェノールAである。

25 本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の製造方法に制限はないが、以下の方法が一般に知られている：ビスフェノール類のアルカリ金属塩と求核攻撃に活

性な炭酸エステル誘導体とを原料とし、生成ポリマーを溶解する有機溶剤とアルカリ水との界面にて重縮合反応させる界面重合法；ビスフェノール類と求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体とを原料とし、ピリジンなどの有機塩基中で重縮合反応させるピリジン法；および、ビスフェノール類とビスアルキルカーボネートまたはビスアリールカーボネートなどの炭酸エステルとを原料とし、エステル交換反応によってポリカーボネートを生成させるエステル交換法。ここで、界面重合法およびピリジン法で用いられる求核攻撃に活性な炭酸エステル誘導体の例としては、ホスゲン、カルボジイミダゾールなどが挙げられ、中でもホスゲンが入手容易性から最も一般的である。エステル交換法に用いられる炭酸エステルの具体例については、ビスアルキルカーボネートとしてジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネートなどが、ビスアリールカーボネートとしてジフェニルカーボネート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニトロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(3-メチルフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネートなどが挙げられる。この中で、原料入手容易性および反応容易性の点から、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびジフェニルカーボネートが最も好ましく用いられる。上記のポリカーボネート樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものおよび／または分子量の異なるものを2種以上組み合わせ使用し得る。

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の分子量には特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフラン（THF）溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、40℃で測定した重量平均分子量Mwが、単分子量分散ポリスチレン換算で、代表的には15,000～80,000、好ましくは30,000～70,000である。Mwが15,000未満であると得られ

る組成物の成形品の機械的特性および耐衝撃性が低くなる傾向があり、また 80, 000 より大きい場合は成形時の流動性などの加工性に問題が生じる傾向がある。

(ポリアリレート樹脂)

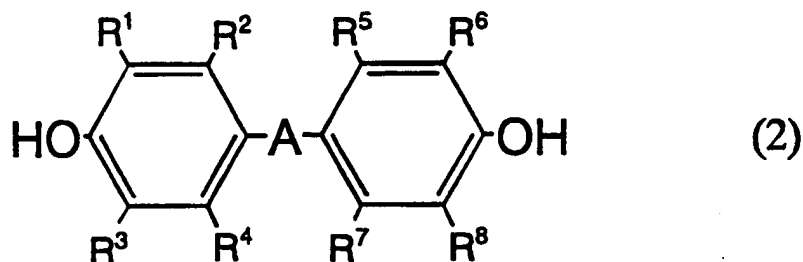
本発明で用いられるポリアリレート樹脂とは、芳香族ジカルボン酸化合物および／または芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分
(以降、芳香族ジカルボン酸成分)、およびジフェノール化合物および／またはジフェノール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジフェノール成分
(以降、ジフェノール成分)との反応により得られる公知のポリアリレート樹脂である。ここで、主成分とするとは、芳香族ジカルボン酸またはジフェノール中に占めるそれぞれの割合が 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上であることを意図し、上限は 100 % である。

上記の芳香族ジカルボン酸の例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸などが挙げられ、これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸のアルキル置換体など）および誘導体（テレフタル酸ジクロライド、イソフタル酸ジクロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジクロライドのような酸ハロゲン化物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸およびp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体も使用し得、ここでいう芳香族ジカルボン酸の定義に含まれる。これらのモノマーの内の 2 種以上を混合して用いても良い。得られるポリアリレート樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸を 1 種以上混合して使用し得る。

上記芳香族ジカルボン酸の中では、機械的特性および入手の容易性の点から、

テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

また、上記のジフェノールは、一般式 (2) :



10 (式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数
1~20のアルキレン基または炭素数6~20のアルキリデン基、R¹、R²、
R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はいずれも水素原子、ハロゲン原子または
炭素数1~5の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異な
15 っている良い。)で表されるビスフェノール化合物に代表され、その例として
は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノール
A」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロ
キシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5
-トリメチルシクロヘキサン(「ビスフェノールTMC」)、ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)シクロヘキシルメタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3,
20 5'-ジブromoフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロ
フェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、
2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパン、
1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-
ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフ
25 エニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒ
ドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン、4, 4'-ジヒドロキシベ

ンゾフェノン、およびビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィドなどが挙げられ、これらの置換体および誘導体もまた使用し得る。これらの内の２種以上を混合して用いても良い。さらに、ポリアリレート樹脂の特徴を著しく低下させない程度の少量であるならば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコールのような脂肪族グリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノールのような脂環式グリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体（例えば、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加重合体）などを組み合わせて使用しても良い。

上記ジフェノールの中では、取り扱い性および機械的特性などの点から、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェノールＡ」）、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン（「ビスフェノールＴＭＣ」）が好ましい。

従って、本発明で用いられるポリアリレート樹脂の具体例としては、上記に例示した芳香族ジカルボン酸およびジフェノールからの任意の組み合わせを反応させて得られるポリアリレート樹脂があり、中でも機械的特性、コストなどの点から、以下のものが好ましい：テレフタル酸と２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェノールＡ」）との反応から得られるポリアリレート（例えばユニチカ（株）製、商品名：Ｕポリマー）；イソフタル酸と２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンとの反応から得られるポリアリレート（例えば、デュポン社製、商品名：アリロン）；テレフタル酸およびイソフタル酸の混合物と２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンとの反応から得られるポリアリレート；テレフタル酸およびイソフタル酸の混合物と、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンおよび１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサンの混合物との反応から得ら

れるポリアリレート；イソフタル酸および2，5-ナフタレンジカルボン酸の混合物と、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンとの反応から得られるポリアリレート；イソフタル酸および2，5-ナフタレンジカルボン酸の混合物と、2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンおよび1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-3，3，5-トリメチルシクロヘキサンの混合物との反応から得られるポリアリレート；および、これらの樹脂の製造に使用される芳香族ジカルボン酸および／またはジフェノールを2種以上用いて製造したポリアリレート樹脂。上記のポリアリレート樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものおよび／または分子量の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

ポリアリレート樹脂の分子量には特に制限はないが、例えば、クロロホルムを用いるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、25℃で測定した重量平均分子量（Mw）が、単分子量分散ポリスチレン換算で、代表的には15，000～80，000、好ましくは30，000～70，000である。Mwが1，5000未満である場合は得られるポリアリレート樹脂組成物の機械的特性が低くなる傾向があり、また80，000より大きい場合は成形性が低下する傾向がある。

（熱可塑性ポリエステル樹脂）

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体と、ジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

上記のジカルボン酸化合物としては、芳香族ジカルボン酸が好ましい。その例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、4，4'-ビフェニルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4，4'-ジフ

エニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸等が挙げらる。これらの置換体（例えば、メチルイソフタル酸等のアルキル置換体など）、およびエステル形成性誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルのようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸およびp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のような芳香族オキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体も使用し得、ここでいう芳香族ジカルボン酸の定義に含まれる。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られるポリエステル樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の結晶性、強度および弾性率の点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、および/または、それらのエステル形成性誘導体の使用が好ましい。

上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールを使用し得る。また、 ϵ -カプロラク톤のような環状エステルも使用し得、便宜上、ここでいうジオール化合物の定義に含まれる。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、熱可塑性ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、およびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体）などを組み合わせて使用しても良い。

取り扱い性および得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の強度、弾性率等の点か

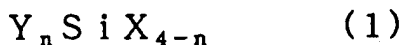
ら、エチレングリコール、ブチレングリコール、および／または1, 4-シクロヘキサジメタノールの使用が好ましい。

従って、本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、上記に例示した芳香族ジカルボン酸およびジオール化合物からの任意の組み合わせを反応させて得られるポリエステル樹脂があり、その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸および／またはジオールを2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。ポリエステル樹脂の中では、強度、弾性率、コストなどの点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるものおよび／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

熱可塑性ポリエステルの分子量は、フェノール/テトラクロロエタン（5/5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が、代表的には0.3~2.0（dl/g）であり、好ましくは0.35~2.0（dl/g）であり、より好ましくは0.37~2.0（dl/g）であり、さらに好ましくは0.40~1.8（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合は得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性および耐衝撃性が低くなる傾向があり、また2.0（dl/g）より大きい場合は熔融粘度が高いために成形流動性が低下する傾向がある。

（シラン粘土複合体）

本発明で用いられるシラン粘土複合体とは、膨潤性ケイ酸塩に一般式（1）：

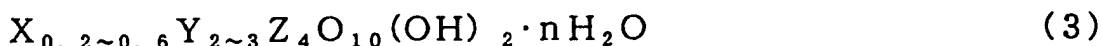


(式中、nは0～3の整数であり、Yは置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基であり、Xは加水分解性基または水酸基であり、n個のYおよび4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい。)

5 で表されるシラン系化合物が導入されているものである。

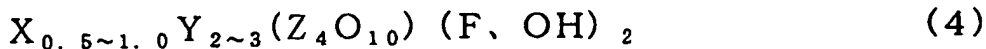
上記の膨潤性ケイ酸塩は、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートとから成り、その例としては、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。膨潤性ケイ酸塩としてスメクタイト族粘土および／または膨潤性雲母を使用することは、本発明の樹脂組成物中における膨潤性ケイ酸塩の分散性、入手の容易さ、および樹脂組成物の物性改善の点から好ましい。

上記のスメクタイト族粘土は一般式(3)：



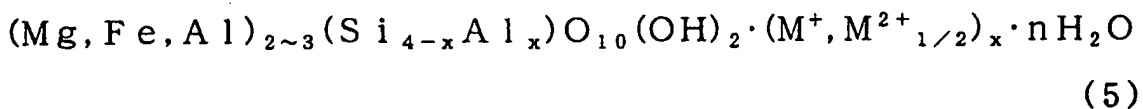
15 (ただし、XはK、Na、1/2Ca、および1/2Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、およびCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、およびAlから成る群より選ばれる1種以上である。なお、H₂Oは層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例
20 えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイトおよびベントナイトなど、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10～17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å～1000000Åである。
25

また、上記の膨潤性雲母は一般式(4)：



(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、およびSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、およびLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、およびBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒との混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、およびナトリウム型四ケイ素雲母など、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000～10000 Åである。

上記の膨潤性雲母の中にはパーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、このようなパーミキュライト類相当品なども使用し得る。該パーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、一般式(5)：



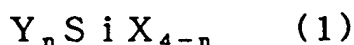
(ただし、MはNaおよびMgなどのアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオンであり、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。パーミキュライト類相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17 Åであり、凝集状態でのパーミキュライト類相当品の平均粒径は約1000～50000 Åである。

膨潤性ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライト、および層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母、ならびにそれらの組み合わせが、本発明の樹脂組成物中での分散性、入手の容易さおよび樹脂組成物の物性改善効果の

点から好ましい。

膨潤性ケイ酸塩の結晶構造は、c 軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

- 5 膨潤性ケイ酸塩に導入されるシラン系化合物としては、通常一般に用いられる任意のものが使用され得るが、代表的には、一般式 (1) :



- 10 で表されるものが使用される。一般式 (1) 中の n は 0 ~ 3 の整数であり、Y は、置換基を有していても良い炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基である。炭素数 1 ~ 25 の炭化水素基が置換基を有する場合の置換基の例としては、例えばエステル結合で結合している基、エーテル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシ基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これら
15 の内の 1 種で置換されていても良く、2 種以上で置換されていても良い。置換基を有する炭化水素基の場合、置換基の炭素数を含む合計の炭素数が 1 ~ 25 であることが好ましいが、必ずしもこれに限定はされない。X は加水分解性基および／または水酸基であり、該加水分解性基の例としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、ケトオキシム基、アシルオキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、ハロゲン原子よりなる群から選択される 1 種以上が挙げられる。一般式
20 (1) 中、n または 4 - n が 2 以上の場合、n 個の Y および 4 - n 個の X はそれぞれ同種でも異種でも良い。

- 25 本明細書において炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖（すなわち側鎖を有する）の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、もしくは脂環式炭化水素基、または芳香族炭化水素および／または脂環式炭化水素を含む脂肪族炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、

アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基などが挙げられる。
本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキ
レン基」などの多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル
基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、およびシクロアルキル基は、それ
5 ぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、およびシ
クロアルキレン基を包含する。

一般式(1)において、Yが炭素数1~25の炭化水素基である場合の例とし
ては、デシルトリメトキシシランの様に直鎖長鎖アルキル基を有するもの、メチ
ルトリメトキシシランの様に低級アルキル基を有するもの、2-ヘキセニルトリ
10 メトキシシランの様に不飽和炭化水素基を有するもの、2-エチルヘキシルトリ
メトキシシランの様に側鎖を有するアルキル基を有するもの、フェニルトリエト
キシシランの様にフェニル基を有するもの、3- β -ナフチルプロピルトリメト
キシシランの様にナフチル基を有するもの、およびp-ビニルベンジルトリメト
キシシランの様にアラルキル基を有するものが挙げられる。Yが炭素数1~25
15 の炭化水素基の中でも特にビニル基を有する基である場合の例としては、ビニル
トリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、およびビニルトリアセトキシシ
ランが挙げられる。

以下には、Yが置換基を有する場合を例示する。Yがエステル基で結合してい
る基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -メタクリロキ
シプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがエーテル基で結合している基
20 で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -ポリオキシエチレ
ンプロピルトリメトキシシラン、および2-エトキシエチルトリメトキシシラン
が挙げられる。Yがエポキシ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -
グリシドキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがアミノ基で置換
25 されている基である場合の例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、
 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、および γ -アニ

リノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがカルボキシル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -（4-カルボキシフェニル）プロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yが末端にカルボニル基を有する基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ユレイドプロピルトリエトキシシランが
5 挙げられる。Yがメルカプト基で置換されている基である場合の例としては、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルホニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -フェニルスルホニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがスルフィニル基で結合している基で置換されている基を有する基である場合の例としては、 γ -
10 フェニルスルフィニルプロピルトリメトキシシランが挙げられる。Yがニトロ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトロソ基で置換されている基である場合の例としては、 γ -ニトロソプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがニトリル基で置換されている基である場合の例としては、 γ -シアノエチルトリエトキシシラ
15 ンおよび γ -シアノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。Yがハロゲン原子で置換されている基である場合の例としては、 γ -クロロプロピルトリエトキシシランが挙げられる。上記以外にYが水酸基を有する基であるシラン系化合物もまた使用し得る。その様な例としては、N，N-ジ（2-ヒドロキシエチル）アミノ-3-プロピルトリエトキシシランが挙げられる。水酸基はまたシラノール基（SiOH）の形であり得る。上記のシラン系化合物の置換体、または誘導
20 体もまた使用し得る。これらのシラン系化合物は、単独、または2種以上組み合わせ使用され得る。

本発明で用いられるシラン粘土複合体の底面間隔は、導入されたシラン系化合物の存在により、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて拡大された状態にあり得る。例えば、分散媒中に分散されて底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩は、
25 シラン系化合物を導入しない場合、分散媒を除去すると再び層同士が凝集した状

態に戻り得る。他方、本発明によれば、底面間隔を拡大した後にシラン系化合物を導入することによって、分散媒を除去した後も、得られるシラン粘土複合体は層同士が凝集することなく底面間隔が拡大された状態で存在し得る。シラン粘土複合体の底面間隔は、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、1.3倍以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは1.7倍以上、特に好ましくは2倍以上拡大している。このように、シラン系化合物を導入し、底面間隔を拡大させることにより、シラン粘土複合体と樹脂との親和性を高めることができる。

ここで、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物が導入されてシラン粘土複合体を形成していることは、種々の方法で確認し得る。確認の方法として、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、テトラヒドロフランまたはクロロホルムなどの有機溶剤を用いてシラン粘土複合体を洗浄することによって、単に吸着しているシラン系化合物を洗浄し除去する。洗浄後のシラン粘土複合体を乳鉢などで粉体状にしたのち十分に乾燥する。次いで、シラン粘土複合体を粉末状の臭化カリウム (KBr) のような窓材質と所定の比率で十分に混合して加圧錠剤化し、フーリエ変換 (FT) - IR を用い、透過法などにより、シラン系化合物に由来する吸収帯を測定する。より正確に測定することが所望される場合、あるいは導入されたシラン系化合物量が少ない場合には、十分に乾燥した粉末状のシラン粘土複合体をそのまま拡散反射法 (DRIFT) で測定することが望ましい。

シラン粘土複合体の底面間隔が膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔よりも拡大していることもまた、種々の方法で確認し得る。確認の方法として、例えば、以下の方法が挙げられる。

すなわち、上記と同様にして、吸着しているシラン系化合物を有機溶媒で洗浄してシラン粘土複合体から除去し、乾燥した後に、小角X線回折法 (SAXS) などで確認し得る。この方法では、粉末状のシラン粘土複合体の (001) 面に由来するX線回折ピーク角値をSAXSで測定し、Braggの式に当てはめて

算出することにより底面間隔を求め得る。同様に初期の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を測定し、この両者を比較することにより底面間隔の拡大を確認し得る。

以上のように、有機溶剤で洗浄した後に、添加したシラン系化合物に由来する吸収帯がF T - I Rなどで観測され、かつ底面間隔が原料の膨潤性ケイ酸塩よりも拡大していることをS A X Sなどで測定することにより、所望のシラン粘土複合体が生成していることが判断できる。

(シラン粘土複合体の樹脂組成物への配合・分散)

本発明の樹脂組成物において、樹脂 1 0 0 重量部に対するシラン粘土複合体の配合量の下限値は、代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.2重量部であり、より好ましくは0.3重量部であり、さらに好ましくは0.4重量部であり、さらにより好ましくは0.5重量部であり、さらに一層好ましくは1.0重量部であり、特に好ましくは1.5重量部である。配合量の上限値は、代表的には5 0 重量部であり、好ましくは4 5 重量部であり、より好ましくは4 0 重量部であり、さらに好ましくは3 5 重量部であり、特に好ましくは3 0 重量部となるように調製される。

ポリカーボネート樹脂組成物において、シラン粘土複合体の配合量が0.1重量部未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、および異方性の改善効果が不十分となる場合があり、5 0 重量部を超えると成形体の外観および透明性が損なわれる傾向がある。ポリアリレート樹脂組成物において、シラン粘土複合体の配合量が0.1重量部未満であると機械的特性、寸法精度、および反りの改善効果が不十分となる場合があり、5 0 重量部を超えると透明性および表面平滑性が損なわれる傾向がある。ポリエステル樹脂組成物において、シラン粘土複合体の配合量の下限値が0.1重量部未満であると成形性および形状安定性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が5 0 重量部を超えると成形体の外観および成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

シラン粘土複合体に由来する樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.

1 重量%であり、好ましくは0.2重量%であり、より好ましくは0.3重量%であり、さらに好ましくは0.4重量%であり、さらにより好ましくは0.5重量%であり、さらに一層好ましくは1.0重量%であり、特に好ましくは1.5重量%と成るように調製される。灰分率の上限値は、代表的には30重量%であり、好ましくは28重量%であり、より好ましくは25重量%であり、さらに好ましくは23重量%であり、特に好ましくは20重量%と成るように調製される。ここで、灰分率とは、約620℃で樹脂組成物を加熱灰化した時に残留する膨潤性ケイ酸塩成分の、加熱灰化前の樹脂組成物に対する重量比率をいい、例えば、JISK 7052に準じて測定される。

ポリカーボネート樹脂組成物において、灰分率が0.1重量%未満であると機械的特性、荷重たわみ温度、および異方性の改善効果が不十分となる場合があり、30重量%を超えると成形体の外観および透明性が損なわれる傾向がある。ポリアリレート樹脂組成物において、灰分率が0.1重量%未満であると機械的特性、寸法精度、および反りの改善効果が不十分となる場合があり、30重量%を超えると透明性および表面平滑性が損なわれる傾向がある。ポリエステル樹脂組成物において、灰分率の下限値が0.1重量%未満であると成形性および形状安定性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が30重量%を超えると成形体の外観および成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

本発明の樹脂組成物中で分散しているシラン粘土複合体の構造は、配合前の膨潤性ケイ酸塩が有していたような、層が多数積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、マトリックス樹脂と親和性を有するシラン系化合物が導入され、かつ初期の膨潤性ケイ酸塩に比べて底面間隔が拡大されたシラン粘土複合体を用いることによって、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、シラン粘土複合体は樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、原料である膨潤性ケイ酸塩の粒子数に比べて著しく増大する。このような薄板状のシラン粘土複合体の、樹脂組成物中における分散状態は、以

下に述べるアスペクト比（層長さ／層厚の比率）、分散粒子数、平均層厚および最大層厚で表現され得る。

シラン粘土複合体の平均アスペクト比は、樹脂中に分散したシラン粘土複合体の層長さ／層厚の比の数平均値として定義される。本発明の樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均アスペクト比は、代表的には10～300であり、好ましくは15～300であり。より好ましくは20～300である。

カーボネート樹脂組成物においては、平均アスペクト比が10未満であると、弾性率および荷重たわみ温度への改善効果が十分に得られない場合がある。ポリアリレート樹脂組成物においては、平均アスペクト比が10未満であると、機械的特性、寸法精度、および反りへの改善効果が十分に得られない場合がある。ポリエステル樹脂組成物においては、平均アスペクト比が10未満であると、弾性率および寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。ポリエステル樹脂組成物においてはまた、平均アスペクト比が10未満であると、後述する $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および $J_{e0} \cdot \eta_0$ の数値が所定の範囲にならない場合があり、その結果、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

分散粒子数を表す[N]値は、樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、膨潤性ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数として定義される。本発明の樹脂組成物におけるシラン粘土複合体の[N]値は、代表的には30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。

[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、樹脂組成物を約 $50\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEMなどで撮影した像上で、面積が $100\mu\text{m}^2$ の任意の領域に存在するシラン粘土複合体の粒子

数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性ケイ酸塩の重量比率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値としてもよい。従って、

5 [N]値は、樹脂組成物のTEM写真などを用いることにより定量化できる。

平均層厚は、薄板状で分散したシラン粘土複合体の層厚みの数平均値として定義される。本発明の樹脂組成物中のシラン粘土複合体の平均層厚の上限値は500Å以下であり、好ましくは450Å以下であり、より好ましくは400Å以下である。ポリカーボネート樹脂組成物においては、平均層厚が500Åより大きいと、機械的特性、荷重たわみ温度および異方性の改良効果が十分に得られない場合がある。ポリアリレート樹脂組成物においては、平均層厚が500Åより大きいと、機械的特性、寸法精度、および反りの改良効果が十分に得られない場合がある。ポリエステル樹脂組成物においては、平均層厚が500Åより大きいと、機械的特性、耐熱性、および寸法安定性の改良効果が十分に得られない場合がある。

10 後述する $\eta_{\text{e}}-3\eta$ 、 $\Delta\eta_{\text{e}}$ 、および $J_{\text{e}0}\cdot\eta_0$ の数値が所定の範囲にならない場合があり、その結果、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。

平均層厚の下限値は特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂組成物およびポリアリレート樹脂組成物においては、好ましくは50Åより大きく、より好ましくは60Å以上であり、さらに好ましくは70Å以上であり、他方、ポリエステル樹脂組成物においては、10Åより大きく、好ましくは30Åより大きく、より好ましくは50Åより大きい。

20

最大層厚は、本発明の樹脂組成物中に薄板状に分散したシラン粘土複合体の層厚みの最大値として定義される。シラン粘土複合体の最大層厚の上限値は、2000Å以下であり、好ましくは1800Å以下であり、より好ましくは1500

25

Å以下である。ポリカーボネート樹脂組成物においては、最大層厚が2000 Åより大きいと、機械的特性、荷重たわみ温度、異方性、透明性、および表面性のバランスが損なわれる場合がある。ポリアリレート樹脂組成物においては、最大層厚が2000 Åより大きいと、機械的特性、寸法精度、反り、透明性、および表面平滑性のバランスが損なわれる場合がある。ポリエステル樹脂組成物においては、最大層厚が2000 Åより大きいと、表面性が損なわれる場合がある。ポリエステル樹脂組成物においてはまた、最大層厚が2000 Åより大きいと、後述する $\eta_c - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_c$ 、および $J_{e0} \cdot \eta_0$ の数値が所定の範囲にならない場合があり、その結果、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。

シラン粘土複合体の最大層厚の下限值は特に限定されないが、ポリカーボネート樹脂組成物およびポリアリレート樹脂組成物においては、好ましくは100 Åより大きく、より好ましくは150 Å以上であり、さらに好ましくは200 Å以上であり、他方、ポリエステル樹脂組成物においては、10 Åより大きく、好ましくは50 Åより大きく、より好ましくは100 Åより大きい。

シラン粘土複合体の層厚および層長さは、本発明の樹脂組成物を加熱溶融した後、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品などを、顕微鏡などを用いて撮影される像から求めることができる。

すなわち、まず、上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2 mm程度の薄い平板状の射出成形した成形品の試験片を置く。次いで、この試験片の面方向に垂直な方向で約50 μm～100 μm厚の超薄切片を切り出し、この切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察することにより、層厚および層長さが求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の像上において、100個以上の膨潤性ケイ酸塩あるいはシラン粘土複合体を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算

機処理すること等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測して求めることもできる。

(ポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性)

本発明におけるポリエステル樹脂組成物は、そのレオロジー特性によってさらに特徴づけられる。レオロジー特性は、例えば、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 ($\eta_e - 3\eta$)、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ 、および、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ で表され得る。

伸長粘度 η_e と剪断粘度の3倍値である 3η との差 ($\eta_e - 3\eta$) は、樹脂の歪み硬化性の指標と成り得る。歪み硬化性とは、歪みが大きくなるに伴って伸長粘度が大きくなる性質をいう。歪み速度に関しては、日本レオロジー学会誌、vol. 13、p. 13～23に記載されている。

棒状または短冊状に成形した試料を熔融状態で引っ張ることにより伸長粘度を測定する方法において、歪み硬化性が無い場合は、試料を引き延ばす（歪みを大きくする）に伴って伸長粘度の値が大きくなった後に 3η に近づき定常値に達する。一方、歪み硬化性がある場合は、歪みを大きくするに伴って伸長粘度の値が 3η から大きく立ち上がったのちに定常値に達する。すなわち、歪み硬化性がない場合の $\eta_e - 3\eta$ は0以下であり、他方、歪み硬化性がある樹脂の $\eta_e - 3\eta$ は0より大きく、歪み硬化性が高いほどその値は大きい。 $\eta_e - 3\eta$ が歪み硬化性の指標と成り得るのはこうした理由による。

もっとも、熱可塑性ポリエステル樹脂は熔融粘度が低いので、棒状または短冊状の試料を熔融状態でその形状を保持することができず、上記のような方法では伸長粘度を測定することができない。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物の伸長粘度の測定方法は、特願平9-113038号に記載された方法に従って行った。すなわち、直径が等しく、長さが長いダイと短いダイを付けたキャピラリーレオメーターを用いて、それぞれの熔融樹脂の圧力損失を測定する。次いで

式(6)に従い、仮想的な長さ0のダイの圧力損失 p_0 を算出する。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで、 p_1 は長いダイで測定される圧力損失、 p_2 は短いダイで測定される圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。

- 5 剪断粘度 η および剪断速度 $\dot{\gamma}$ はキャピラリーレオメーターを用いて求めることができる。

伸長粘度 η_e および歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は、それぞれ、式(7)および(8)で算出される。

$$\eta_e = [9(n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

10 $\dot{\epsilon} = 4 \eta \dot{\gamma}^2 / 3(n+1) p_0 \quad (8)$

$\dot{\gamma}$ は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、式(9)で定義される。

$$\eta = c \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

- 15 このような方法で測定される η_e は伸長粘度である。

従って上記の方法で求めた η_e 、 η から以下に示すようにして歪み硬化率を算出することができる。従って、本明細書において、歪み硬化率とは次の方法で算出した値をいう。

- 20 上記方法で280℃における樹脂の伸長粘度と剪断粘度を測定した後、剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により式(10)：

$$\eta = a \dot{\gamma}^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により式(11)：

$$\eta_e = b \dot{\epsilon}^q \quad (11)$$

- 25 で近似して b と q を算出する。

$\dot{\epsilon} = 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $\dot{\gamma} = 100 (1/s)$ 時の 3η との差($\eta_e -$

3 η) が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^a - 3a \cdot 100^b$$

で算出することができる。

従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度 280℃、歪み速度 100
 5 (1/s) での歪み硬化性の指標 $\eta_e - 3\eta$ は、300 Pa·s 以上であり、好ましくは 350 Pa·s 以上であり、より好ましくは 400 Pa·s 以上であり、さらに好ましくは 500 Pa·s 以上であり、特に好ましくは 600 Pa·s 以上である。 $\eta_e - 3\eta$ が 300 Pa·s 未満であると、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。上限値は特にないが、15000 Pa·s 程度
 10 である。

また、伸長粘度は上記と同様の方法で求められ得る。従って、本発明のポリエステル樹脂組成物では、温度 280℃において、歪み速度 100 (1/s) での η_e と歪み速度 1000 (1/s) での η_e の差 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 以上であり、好ましくは 600 Pa·s 以上であり、より好ましくは 700 Pa·s 以上である。 $\Delta\eta_e$ が 500 Pa·s 未満であると、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。上限値は特にないが、15000 Pa·s 程度である。

平衡コンプライアンス J_{e0} は弾性変形の大きさの尺度であり、ゼロ剪断粘度 η_0 は塑性変形のしにくさの尺度である。従って、平衡コンプライアンスとゼロ
 20 剪断粘度の積である $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、樹脂の最大緩和時間の指標であり、高分子の絡み合いのほどけにくさを表す。平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 は、以下に示す方法に基づいて測定される。まず、応力制御型の溶融粘弾性測定装置を用い、試料をコーンアンドプレートにはさんで溶融させた後、一定の応力を加えて試料に生じる歪みを 280℃で測定する。この時のクリープコンプライ
 25 アンス $J(t)$ は、式 (12) で定義される。

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (12)$$

ここで $\gamma(t)$ は歪み、 σ は応力、 t は時間である。得られた歪みの値から $J(t)$ を求め、クリープ曲線を作成する。また、十分に時間が経過した後のクリープコンプライアンスは、式(13)のように近似的に表される。

$$J(t) = J_{e0} + t/\eta_0 \quad (13)$$

ここで、 J_{e0} は平衡コンプライアンス、 η_0 はゼロ剪断粘度である。従って、式(13)に従い、クリープ曲線を直線で近似し、その直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} を算出し、直線の傾きから η_0 を算出する。式(13)の第一項(J_{e0})は弾性変形の大きさを、第二項(t/η_0)は塑性変形の大きさを表す。

従って、温度280℃での本発明のポリエステル樹脂組成物の $J_{e0} \cdot \eta_0$ は、0.8秒以上であり、好ましくは0.9秒以上であり、より好ましくは1.0秒以上であり、さらに好ましくは1.2秒以上であり、特に好ましくは1.5秒以上である。 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒未満であると、離型性および成形サイクルなどの成形性が損なわれる傾向がある。 $J_{e0} \cdot \eta_0$ の上限値は特にはないが、20秒程度である。

本発明のポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性は、上記 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および $J_{e0} \cdot \eta_0$ のそれぞれの下限值について、代表的には少なくとも1つの条件を満たし、好ましくは少なくとも2つの条件を満たし、より好ましくはすべての条件を満たすものである。ポリエステル樹脂組成物中でシラン粘土複合体は、従来技術では達成し得ない程度に非常に細かくかつ互いに独立した薄板状となり、その数は原料である膨潤性ケイ酸塩の粒子数に比べて著しく増大し、均一に微分散している。この分散状態が、ポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性の要因と成っており、それによって溶融成形時の離型性および成形サイクルが改善される。その際、結晶化によるひけなどの形状安定性を損なうこともない。さらに、シラン粘土複合体が非常に微細な薄板状で分散しているため、成形品の表面性を損なうこともない。

(樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物の製造方法には特に制限はないが、例えば、(A) シラン粘土複合体と分散媒とを含む粘土分散体を調製する工程、(B) 重合して所望の樹脂を与える重合性プレポリマーと粘土分散体とを混合する工程、および(C) 重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

5 以下に(A)～(C)の各工程を詳細に述べる。

工程(A)においては、シラン粘土複合体を、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させた後にシラン系化合物を添加することにより調製し得る。

10 上記の分散媒とは、水、水と相溶する極性溶媒、および水と相溶する極性溶媒と水との混合溶媒を意味する。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド化合物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシド、および
15 N-メチルピロリドンなどが挙げられる。炭酸ジメチルおよび炭酸ジエチルのような炭酸ジエステルも極性溶媒として使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

20 膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で底面間隔を拡大させることは、膨潤性ケイ酸塩を分散媒中で十分に攪拌して分散させることによりなし得る。拡大後の底面間隔は膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔に比べて、好ましくは3倍以上であり、より好ましくは4倍以上であり、特に好ましくは5倍以上である。上限値は特にない。ただし、底面間隔が約10倍以上に拡大すると、底面間隔の測定が困難になるが、この場合、膨潤性ケイ酸塩は実質的に単位層で存在する。ここで、初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の
25 膨潤性ケイ酸塩の底面間隔をいう。

ここで、本明細書において、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に

添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性ケイ酸塩の底面間隔であることを意図する。底面間隔は小角X線回折法（SAXS）などで求めることが出来る。すなわち、分散媒に添加する前の膨潤性ケイ酸塩におけるX線回折ピーク角値と、該膨潤性ケイ酸塩が分散媒中に分散された分散体におけるX線回折ピーク角値とをそれぞれSAXSで測定し、これらのピーク角値をBraggの式に当てはめることにより底面間隔を算出し、比較し得る。

膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を効率的に拡大させるための方法の例としては、分散媒中での攪拌を数千rpm以上で行うこと、および、以下に示す物理的な外力を加えることが挙げられる。物理的な外力は、一般に行われるフィラーの湿式微粉砕方法を用いることによって加えられ得る。一般的なフィラーの湿式微粉砕方法としては、例えば、硬質粒子を利用する方法が挙げられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩と任意の溶媒とを混合して攪拌し、硬質粒子と膨潤性ケイ酸塩との物理的な衝突によって、膨潤性ケイ酸塩の層を分離させる。通常用いられる硬質粒子はフィラー粉砕用ビーズであり、例えば、ガラスビーズまたはジルコニアビーズなどが挙げられる。これら粉砕用ビーズは、膨潤性ケイ酸塩の硬度、または攪拌機の材質を考慮して選択され、ガラスまたはジルコニアに限定はされない。その粒径もまた、膨潤性ケイ酸塩のサイズなどを考慮して決定されるために一概に数値で限定されるものではないが、直径0.1～6.0mmの範囲にあるものが好ましい。ここで用いる溶媒は特に限定されないが、例えば、上記の分散媒が好ましい。

上記のように、膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を拡大して、凝集状態であった層を劈開してばらばらにし、個々独立に存在させた後にシラン系化合物を添加して攪拌する。このように、劈開された膨潤性ケイ酸塩の層の表面にシラン系化合物を導入することによってシラン粘土複合体が得られる。

シラン系化合物の導入は、分散媒を用いる方法の場合は、底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩と分散媒とを含む分散体中にシラン系化合物を添加して攪拌す

ることにより行われ得る。攪拌の方法は特に限定されず、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われ得る。湿式攪拌機の例としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。シラン系化合物をより効率的に導入したい場合は、攪拌の回転数を代表的には500rpm以上、好ましくは1000rpm以上、より好ましくは1500rpm以上、さらに好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは、代表的には300(1/s)以上、好ましくは500(1/s)以上、より好ましくは1000(1/s)以上、さらに好ましくは1500(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。

物理的外力を用いる方法の場合、膨潤性ケイ酸塩に物理的外力を加えながら(例えば、湿式粉碎しながら)そこにシラン系化合物を加えることによって、シラン系化合物を導入し得る。

あるいは、物理的外力によって底面間隔が拡大された膨潤性ケイ酸塩を分散媒に加え、上記の分散媒を用いる方法の場合と同様に、そこにシラン系化合物を添加することによって、シラン系化合物を膨潤性ケイ酸塩に導入することもできる。

膨潤性ケイ酸塩へのシラン系化合物の導入は、底面間隔が拡大した膨潤性ケイ酸塩の表面に存在する水酸基と、シラン系化合物の加水分解性基および/または水酸基とが反応することによって達成され得る。

膨潤性ケイ酸塩中に導入されたシラン系化合物がさらに水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、あるいはビニル基などの様な反応活性な官能基を有

している場合、このような反応活性基と反応し得る化合物をさらに添加して、この化合物をこの反応活性基と反応させることも可能である。このようにして膨潤性ケイ酸塩に導入されたシラン系化合物の官能基鎖の鎖長を長くしたり、極性を変えることができる。この場合、添加される化合物としては上記のシラン系化合物自体も用いられ得るが、それらに限定されることなく、目的に応じて任意の化合物、例えば、エポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、および水酸基含有化合物などが用いられ得る。

膨潤性ケイ酸塩へのシラン系化合物の導入および反応活性基と反応し得る化合物とのさらなる反応は、室温で十分に進行するが、必要に応じて加温しても良い。加温時の最高温度は用いるシラン系化合物の分解温度未満であり、かつ分散媒の沸点未満であれば任意に設定されうる。

シラン系化合物の使用量は、粘土分散体におけるシラン粘土複合体の分散性、シラン粘土複合体と樹脂との親和性、樹脂組成物中でのシラン粘土複合体の分散性が十分に高まるように調整される。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のシラン系化合物を併用し得る。従って、シラン系化合物の添加量は一概に数値で限定されるものではないが、膨潤性ケイ酸塩 100 重量部に対して、代表的には 0.1 から 200 重量部であり、好ましくは 0.2 から 180 重量部であり、より好ましくは 0.3 から 160 重量部であり、さらに好ましくは 0.4 から 140 重量部であり、特に好ましくは 0.5 から 120 重量部である。シラン系化合物の量が 0.1 重量部未満であると得られるシラン粘土複合体の微分散化効果が充分でなくなる傾向がある。また、200 重量部以上では効果が変わらないので、200 重量部より多く添加する必要はない。

粘土分散体の調製方法は特に限定されず、例えば、シラン粘土複合体を調製した際に得られる、分散媒とシラン粘土複合体とを含む系をそのまま粘土分散体として用いる方法（直接法と称す：この場合は、シラン粘土複合体を調製することが工程（A）となる）、または、シラン粘土複合体を調製した際に得られる、分

散媒とシラン粘土複合体とを含む系に、他の所望の分散媒を添加混合してから置換することにより、新たに加えた所望の分散媒とシラン粘土複合体とから成る系を粘土分散体として用いる方法（置換法と称す）、あるいは、分散媒を乾燥除去して得られるシラン粘土複合体と所望の分散媒とを十分に混合する方法（混合法と称す）などが挙げられる。シラン粘土複合体の分散性の点からは直接法および置換法が好ましいが、もちろん混合法も採用できる。

なお、上記混合法において、混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300（1/s）以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は50000（1/s）である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

工程（A）で得られる粘土分散体に含まれるシラン粘土複合体においては、膨潤性ケイ酸塩が有していた初期の積層・凝集構造はほぼ完全に消失して、薄板状に細分化するか、あるいは層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態となる。膨潤状態を表す指標として底面間隔が用いられ得る。上述のように、粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、シラン粘土複合体が細分化して薄板状に成るためには、膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の3倍以上が好ましく、4倍以上がより好ましく、5倍以上がさらに好ましい。底面間隔が3倍未満であると、本発明の製造方法で得られる樹脂組成物においてシラン粘土複合体が効率的に微分散しない傾向がある。

膨潤性ケイ酸塩の底面間隔を効果的に拡大させるためには、水、または主要量の水と少量の極性溶媒との混合溶媒を使用して、シラン粘土複合水分散体とすることが好ましい。ここで、主要量とは、分散媒中の水の容量比が、代表的には70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であることをいう。少量とは、主要量に対する残部をいう。水分散体中の水は、樹脂組成物の製造工程の途中、工程（A）または下記の工程（B）もしくは工程（C）において

除去され得る。界面重合法のように重合反応が二相系で行われる場合、工程（C）の重合終了後に水を除去すればよい。重合反応が本質的に均一系で行われる場合、例えばエステル交換法および熔融重合法などにおいては、一般に、工程（A）よりも、工程（B）において水を除去する方が容易であり、製造時間の短縮に役立つ。工程（A）で水を加熱除去する場合、水以外の分散媒が同時に除去されないようにする必要があるため、温度等に制約を受け、効率が悪い。一方、工程（B）で水を除去する場合は、その様な制約を受けないので、効率よく容易に水を除去できる。

以上の工程（A）に従って、所望の粘土分散体を調製し得る。

次に、工程（B）において、上記の粘土分散体と樹脂の重合性プレポリマーとを混合し得る。ここで、重合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意味する。

ポリカーボネート樹脂の場合、重合性モノマーとは、上述したビスフェノール類および／またはビスフェノール類のカーボネート形成性誘導体、ならびに炭酸エステル類を意味する。ポリアリレート樹脂の場合、重合性モノマーとは、上述した芳香族ジカルボン酸成分（芳香族ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体）、ならびにジフェノール成分（ジフェノール化合物および／またはジフェノール化合物のエステル形成性誘導体）を意味する。熱可塑性ポリエステル樹脂の場合、重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸化合物のエステル形成性誘導体、ならびにジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を意味する。

上記のそれぞれの樹脂についての低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態においてシラン粘土複合体を含む粘土分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。粘土分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定し

たとき、代表的には0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは0.30 (dl/g) 以下である。対数粘度がこの範囲内であれば、熔融状態のポリエステル低重合度体に、1種または2種以上の新たな重合性モノマーをさらに添加しても差し支えない。

5 上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。ポリカーボネート樹脂の低重合度体の調製には、上述した界面重合法、ピリジン法、およびエステル交換法いずれをも採用できるが、エステル交換法が好ましい。ポリアリレート樹脂の低重合度体の調製には、以下に記載する界面重合法、および熔融重合法（アセテート法あるいはフェニルエステル法）の何れをも採用できるが、界面重合法
10 が好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体の調製には、例えば、ジオール化合物でジカルボン酸化合物をエステル化する方法、ジオール化合物とジカルボン酸アルキルエステルとをエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。

 上記の低重合体はまた、樹脂の一部あるいは全部を解重合することによっても
15 得ることができる。例として、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法が挙げられる。すなわち、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物との混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲まで昇温することにより、解重合することができる。あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予めそ
20 の融点以上の温度で加熱して熔融状態とし、そこへジオール化合物を添加し、攪拌することにより、解重合することができる。複数のジオール化合物の残基を含む共重合ポリエステル樹脂が所望される場合は、熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。ジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステルの重合性モノ
25 マーとして用いられる種々のジオール化合物の1種または2種以上を用い得る。熱可塑性ポリエステルの低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換

触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコラートなどの1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステル樹脂の解重合においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、上記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

上記の重合性プレポリマーと粘土分散体との混合の方法は特に限定されず、例えば、熔融状態または溶液にした重合性プレポリマーに粘土分散体を一括混合するか、または連続的にもしくは逐次的に添加して混合する方法が挙げられる。重合性プレポリマーを熔融状態または溶液とするには、例えば、押出機または重合反応機などを用い得る。粘土分散体の添加には、液体添加装置などを用い得る。連続的にまたは逐次的に添加する場合、粘土分散体の添加速度は特に限定されないが、重合性プレポリマー100重量部に対して、粘土分散体を0.01~10.0重量部/分、好ましくは0.03~8.0重量部/分、より好ましくは0.05~6.0重量部/分で連続的にまたは逐次的に添加する。

上記混合の時期は特に限定されず、任意の段階で行い得る。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の場合、重合性モノマーの調製、貯蔵時（モノマー調製槽内など）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内など）、あるいは高分子量化された後などのいずれかの段階であり得る。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂および/または熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは80℃~280℃であり、より好ましくは80℃~250℃であり、さらに好ましくは80℃~200℃である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは100℃以下であり、より好ましくは80℃以下であり、さらに好ましくは50℃以下である。混合が完了した後、必要に応じて、混合物の脱気などの操作を行い得る。

以上の工程（B）に従って、樹脂の重合性プレポリマーと粘土分散体とを混合し得る。

次に、工程（C）において、重合性プレポリマーを重合し得る。重合方法は特に限定されず、通常一般に行われる樹脂の重合方法によってなし得る。

5 ポリカーボネート樹脂の重合には、操作性などから、エステル交換法が好ましく採用される。エステル交換法では、例えば、炭酸ジエステル化合物を含む混合物に、ビスフェノール化合物を加えて、十分に攪拌しながら系を約280から300℃付近にまで加熱して、熔融状態でエステル交換反応させる。エステル交換法に必要な触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の単体、酸化物、
10 水酸化物、アミド化合物、アルコール、フェノールの他、 Sb_2O_3 、 ZnO 、 PbO 、有機チタン化合物、第4級アンモニウム塩などの1種または2種以上を使用し得る。

工程（C）における重合は、得られるポリカーボネート樹脂の分子量が、上述した所定の範囲、すなわち、テトラヒドロフラン（THF）溶媒によるゲルパー
15 ミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、40℃で測定した重量平均分子量 M_w が、単分子量分散ポリスチレン換算で、代表的には15,000～80,000、好ましくは30,000～70,000となるように行われる。

ポリアリレート樹脂の重合には、界面重合法が好ましく採用される。界面重合法では、例えば、アルカリ水溶液に溶解したジフェノールと、ハロゲン化炭化水素などの有機溶媒に溶解した芳香族ジカルボン酸クロライドとを、触媒の存在化
20 に常温で反応させる。上記アルカリ水溶液および有機溶媒の何れか一方または両方が、シラン粘土複合体が分散している粘土分散体である。あるいは、アルカリ水溶液に溶解したジフェノールと、ハロゲン化炭化水素などの有機溶媒に溶解した芳香族ジカルボン酸クロライドとの反応の任意の段階で、別に用意した粘土分散体
25 を添加混合する方法も好ましく行われ得る。界面重合法の触媒としては、上記のエステル交換法の触媒と同様の触媒の1種または2種以上を使用し得る。

界面重合法の他に、ポリアリレート樹脂の重合には、溶融重合法もまた採用され得る。溶融重合法の中でアセテート法では、ジフェノールのジアセチルエステルと芳香族ジカルボン酸とを高温で反応させてポリアリレート樹脂が得られる。この重合の際に、例えば、ポリアリレート樹脂が、シラン粘土複合体を含む粘土分散体を十分に均一分散できる程度の溶融粘度である任意の段階で、粘土分散体を逐次的に添加することができる。溶融重合法の中でフェニルエステル法では、ジフェノールと芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルとを高温で反応させてポリアリレート樹脂が得られる。この重合の際に、上記のアセテート法と同様の段階で、粘土分散体を逐次的に添加することができる。

工程（C）における重合は、得られるポリアリレート樹脂の分子量が、上述した所定の範囲、すなわち、クロロホルム溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）において、25℃で測定した重量平均分子量Mwが、単分子量分散ポリスチレン換算で、代表的には15,000～80,000、好ましくは30,000～70,000となるように行われる。

熱可塑性ポリエステル樹脂の重合には、例えば、溶融重縮合法あるいは固相重合法が採用され得る。2種以上のジオール化合物を用いて共重合体を得る場合は、例えば、ジカルボン酸と第1のジオール化合物との溶融重縮合反応の任意の時期に第2のジオール化合物を添加し、混合した後、さらに溶融重縮合反応を行うか、あるいは固相重合を続けて行うことができる。これらの重合反応には、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、およびアルコラートなどの1種または2種以上の触媒を使用し得る。

工程（C）における重合は、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量が、上述した所定の範囲、すなわち、フェノール/テトラクロロエタン（5/5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が、代表的には0.3～2.0（dl/g）であり、好ましくは0.35～2.0（dl/g）であり、より好ましくは0.37～2.0（dl/g）であり、さらに好ましくは0.40～1.8

(d l / g) となるように行われる。

以上の工程 (C) に従って、粘土分散体の存在下で、重合性プレポリマーを樹脂へと高分子量化し得る。

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、機械的特性および荷重たわみ温度に
5 優れ、異方性が小さく、かつ、表面外観および透明性を損なわず、比重を著しく
増加させることもない。本発明のポリアリレート樹脂組成物は、機械的特性およ
び寸法精度に優れ、反りが小さく、かつ、表面平滑性および透明性を損なわず、
比重を著しく増加させることもない。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、
成形性および形状安定性に優れ、かつ、成形体の外観および成形時の流動性など
10 を損なわない。これらの所望の特性が得られる理由として、樹脂中にシラン粘土
複合体が、多数の微小な薄板状粒子となって均一に分散していることがある。そ
の分散状態は、指標となるシラン粘土複合体の平均層厚（または平均層厚および
最大層厚）と、分散粒子数および平均アスペクト比との一方または両方が、上述
した範囲になることで表される。本発明のポリエステル樹脂組成物の分散状態に
15 ついては、さらに、そのレオロジー特性である $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および J_e 。
 $0 \cdot \eta_0$ のうち 1 つ以上の条件が、上述した範囲になることで表される。

シラン粘土複合体の分散状態は、シラン粘土複合体の調製工程、ならびに、上
記の樹脂組成物の製造方法における工程 (A) および工程 (B) から選ばれる 1
種以上の工程によって制御され得る。この制御において考慮すべき要素は、工程
20 (A) では、シラン系化合物の量、処理条件（例えば、時間、温度、攪拌力な
ど）、極性溶媒を用いる場合は極性溶媒の種類、比率、攪拌条件など、そして工
程 (B) では、重合性プレポリマーの種類および分子量、粘土分散体の添加速度
などを含む。

シラン粘土複合体を分散媒中で調製する工程（これは、工程 (A) における直
25 接法であり得る）においては、膨潤性ケイ酸塩を分散させる際の攪拌力および剪
断力が一定であるならば、分散媒の種類、および、複数種の分散媒を用いる場合

はさらにその混合比率および混合の順番によって、膨潤性ケイ酸塩の膨潤・劈開の状態は変化し得る。例えば、膨潤性ケイ酸塩としてモンモリロナイトを用いた場合、分散媒が水のみでは、モンモリロナイトはほぼ単位層に近い状態にまで膨潤・劈開するので、その状態でアミノ基、メルカプト基またはニトリル基などの極性が高い基を有するシラン系化合物を反応させれば、ほぼ単位層厚のシラン粘土複合体が分散した粘土分散体が調製され得る。上記粘土分散体を、工程（B）で、重合性プレポリマーと混合する事によって、シラン粘土複合体を、約5～約30枚程度の単位層が積層した状態にする事ができる。一方、エタノール、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、ピリジン、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）などの極性溶媒と水との混合溶媒を分散媒とした場合、および該極性溶媒にモンモリロナイトを分散させ次いで水を加えた場合などでは、モンモリロナイトは、約数枚～約百数十枚程度（例えば、約5枚～約150枚程度、好ましくは約10枚～約100枚程度）の単位層が積層した状態に劈開、細分化する。その状態でシラン系化合物を反応させれば、およそ約数枚～約百数十枚分（例えば、約5枚～約150枚分、好ましくは約10枚～約100枚分）の厚みを有するシラン粘土複合体が分散した粘土分散体が調製される。その積層状態を保持するように、樹脂組成物の製造方法におけるその後の工程を行うことによって、シラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

工程（A）における置換法（シラン粘土複合体の調製時に用いた分散媒を他の所望の分散媒と置換する方法）では、新たに加える分散媒の種類、および複数種の分散媒を用いる場合はさらにその混合比率および混合の順番によって、粘土分散体中でのシラン粘土複合体の分散状態は変化し得る。例えば、単位層状態のシラン粘土複合体を含有する水マトリックスの分散体に、シラン系化合物の官能基と親和性が低い極性溶媒を加えて水と置換すると、単位層状態であったシラン粘土複合体は約数枚～約数十枚程度（例えば、約5枚～約50枚程度）が凝集し、

積層化し得る。その積層状態を保持するように、樹脂組成物の製造方法におけるその後の工程を行うことによって、シラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

工程（Ｂ）においては、粘土分散体と混合される重合性プレポリマーの種類および分子量などによって、シラン粘土複合体の分散状態が変化し得る。その分散状態を保持するように、樹脂組成物の製造方法におけるその後の工程を行うことによってシラン粘土複合体の分散状態を制御し得る。

（樹脂組成物の組成および用途）

本発明の樹脂組成物は、樹脂成分として、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、または熱可塑性ポリエステル樹脂を含有する。これらの樹脂の任意の組み合わせ、例えばポリカーボネートとポリアリレートとの組み合わせ、ポリカーボネートと熱可塑性ポリエステルとの組み合わせ、およびポリアリレートと熱可塑性ポリエーテルとの組み合わせ、もまた好適に使用し得る。本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレンジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 α -オレフィンの単独重合体、２種以上の α -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの熱可塑性エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸などの酸化合物、またはグリシジルメタクリレートなどのエポキシ化合物で変性されていても良い。また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の樹脂、例えば、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂（特に、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂）、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリイミド、およびポリエーテルイミド樹脂などの熱可塑性樹脂、ならびに、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、およびフェノールノボラック

ク樹脂などの熱硬化性樹脂の1種または2種以上を組み合わせ使用し得る。

さらに、本発明の樹脂組成物には、目的に応じて、顔料、染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、および帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。

5 本発明のポリカーボネート樹脂組成物からの成形品の製造においては、射出成形および熱プレス成形を好適に使用し得、さらにブロー成形に使用することもできる。本発明の樹脂組成物は、押出成型にも好適に使用し得る。

10 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、特に射出成形用の材料として好適である。上述のように、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物はレオロジー特性に特徴があり、具体的には、伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍の値との差 $\eta_e - 3\eta$ が300 Pa \cdot s以上であること、異なる歪み速度で測定された伸長粘度の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa \cdot sであること、および/または、平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 の積 $J_{e0} \cdot \eta_0$ が0.8秒以上であることによって特徴付けられる。このような熱可塑性ポリエステル樹脂組成物においては、離型性および成形サイクルなどの成形性が改善されており、射出成形に利用したとき特にその効果

15 効果が顕著に得られる。

20 本発明の樹脂組成物は、透明性が維持されかつ機械的特性に優れるフィルムの製造にも利用できる。ポリエステル樹脂組成物は、好適には2軸延伸フィルムとして得られる。上記のような成形品およびフィルムは、外観、機械的特性および耐熱変形性などに優れるため、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、精密機械部品、家庭日用品、包装・容器資材、電気磁気基材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

(実施例)

25 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例、および比較例で使用した主要原材料を以下にまとめて示す。なお、特

に記載のある場合を除いて、原料の精製は行っていない。

(ポリカーボネート樹脂の原材料)

・炭酸ジメチル：和光純薬（株）製の炭酸ジメチル（以降、DMCと称す）を用いた。

5 ・炭酸ジエチル：和光純薬（株）製の炭酸ジエチル（以降、DECと称す）を用いた。

・ビスフェノールA：三井化学（株）製のビスフェノールA（以降、BPAと称す）を用いた。

10 ・ポリカーボネート樹脂：出光石化（株）製、タフロンA2200（以下PC樹脂と称す）を用いた。

(ポリアリレート樹脂の原材料)

・二塩化イソフタロイル：和光純薬（株）の二塩化イソフタロイル（和光規格品）（以降、IPCと称す）を用いた。

15 ・二塩化テレフタロイル：和光純薬（株）の二塩化テレフタロイル（和光1級）（以降、TPCと称す）を用いた。

・ビスフェノールA：和光純薬（株）の2, 2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパン（和光1級）（以降、ビスフェノールAと称す）を用いた。

20 ・p-t-ブチルフェノール：和光純薬（株）のp-t-ブチルフェノール（和光1級）（以降、ptBPと称す）を用いた。なお、ptBPは分子量調節剤として用いた。

(熱可塑性ポリエステル樹脂の原材料)

・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）のNISSO-BHETを用いた（以降、BHETと称す）。

25 ・テレフタル酸ジメチル：和光純薬（株）の和光特級を用いた（以降、DMTと称す）。

・エチレングリコール：日本触媒（株）のモノエチレングリコールを用いた（以

降、EGと称す)。

・1,4-ブタンジオール:東ソー(株)の1,4-ブタンジオールを用いた
(以降、1,4-BDと称す)。

・ポリエチレンテレフタレート:鐘紡(株)のPBK2、対数粘度(η_{inh}) =
0.63 (dl/g)を用いた(以降、PETと称す)。

(シラン粘土複合体の原材料)

・膨潤性ケイ酸塩:

モンモリロナイト(商品名クニピアF、クニミネ工業(株)、底面間隔13
Å)を用いた(以降、天然モンモリロナイトと称す)。

膨潤性雲母(商品名ME100、コープケミカル(株)、底面間隔12 Å)を
用いた(以降、膨潤性雲母と称す)。

ベントナイト(商品名ベンゲルHVP、豊順洋行(株)、底面間隔13 Å)を
用いた(以降、天然ベントナイトと称す)。

・ γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン:日本ユニカー
(株)製、A-1120(以降、A1120と称す)

・ γ -(ポリオキシエチレン)プロピルトリメトキシシラン:日本ユニカー
(株)製、A-1230(以降、A1230と称す)

・ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン:日本ユニカー(株)のA-1110
(以降、A1110と称す)を用いた。

・ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン:日本ユニカー(株)のA-
174を用いた(以降、A174と称す)。

・ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン:日本ユニカー(株)、A-1
87(以降、A187と称す)

(その他の原材料)

・ガラス繊維:日本電気硝子(株)のT-195H(以降、T195Hと称す)
を用いた。

・テトラヒドロフラン：和光純薬（株）製のテトラヒドロフラン（以下THFと称す）を用いた。

・塩化メチレン：和光純薬（株）の塩化メチレン（和光特級）（以降、塩化メチレンと称す）を用いた。

5 ・ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル：阪本薬品工業（株）のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：SR8EG）（以降、PEG DGと称す）を用いた。

・メタノール：和光純薬（株）のメタノール和光特級（以降、MeOHと称す）を用いた。

10 実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

（FT-IR）

シラン粘土複合体1.0 gをテトラヒドロフラン（THF）5.0 mlに添加し、24時間攪拌して吸着しているシラン系化合物を洗浄・除去した後、遠心分離して上澄みを分離した。この洗浄操作を3回繰り返した。洗浄後、十分に乾燥した
15 シラン粘土複合体約1 mgとKBr粉末約200 mgとを乳鉢で十分に混合した後、卓上プレスを用いて測定用のKBrディスクを作製した。次いで赤外分光器（島津製作所（株）、8100M）を用いて透過法で測定した。検出器は液体窒素で冷却したMCT検出器を用い、分解能は 4 cm^{-1} 、スキャン回数は100回とした。

20 （分散状態の測定）

シラン粘土複合体に関しては、TEMを用いて以下のように行った。

厚み50～100 μm の超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80 kVで倍率4万～100万倍でシラン粘土複合体の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する領域を選択し、粒子数（[N] 値）、層厚および層長を、目盛り付きの定規を用いた手計測または、必要に応じてインタークエスト社の画像解

25

析装置PIASIIIを用いて処理することにより測定した。

平均アスペクト比は個々のシラン粘土複合体の層長と層厚の比の数平均値とした。

[N] 値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在するシラン粘土複合体の粒子数を求める。これとは別に、シラン粘土複合体に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を [N] 値とした。

平均層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の数平均値、最大層厚は個々のシラン粘土複合体の層厚の中で最大の値とした。

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で [N] 値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて $280\sim 320^\circ\text{C}$ で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像などにおいて、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

（小角X線回折法（SAXS）による底面間隔の測定）

X線発生装置（理学電機（株）製、RU-200B）を用い、ターゲットCu $K\alpha$ 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta = 0.2\sim 16.0^\circ$ 、ステップ角 $= 0.02^\circ$ の測定条件で底面間隔を測定した。

底面間隔は、小角X線回折ピーク角値をBraggの式に代入して算出した。ただし、小角X線ピーク角値の確認が困難である場合は、層が十分に劈開して結晶性が実質的に消失したかあるいは、ピーク角値がおおよそ 0.8° 以下であるために確認が困難であるとみなし、底面間隔の評価結果としては $>100\text{\AA}$ とした。

(荷重たわみ温度)

ポリカーボネート樹脂組成物を乾燥（120℃、5時間）した。型締圧7.5 tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、樹脂温度300℃、ゲージ圧約10 MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約10×100×6 mmの試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度（以下の表中では、HDTと記す）を、ASTM D-648に従って測定した。

ポリエステル樹脂組成物については、乾燥温度を140℃、射出成形時の樹脂温度250～280℃とした以外は、上記と同様に測定した。

(曲げ特性)

ポリカーボネート樹脂組成物を乾燥（120℃、5時間）した。型締圧7.5 tの射出成形機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、樹脂温度300℃、ゲージ圧約10 MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、寸法約10×100×6 mmの試験片を作製した。得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTM D-790に従って測定した。

ポリアリレート樹脂組成物については、射出成形時の樹脂温度320℃とした以外は、上記と同様に測定した。

ポリエステル樹脂組成物については、乾燥温度を140℃、射出成形時の樹脂温度250～280℃とした以外は、上記と同様に測定した。

(寸法精度；異方性)

ポリカーボネート樹脂組成物およびポリアリレート樹脂組成物について、上記曲げ特性の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3 mmのJIS 1号ダンベル状試験片の、MD方向とTD方向との線膨張係数の比率で異方性を評価した。比率が1に近いほど異方性が小さく、等方性である、すなわち寸法精度が優れていることを表す。なお、線膨張係数は以下のようにして測定した。

上記のダンベル状試験片の中心部分を約7 mm×7 mmに切り取った。セイコー電子（株）社製のSSC-5200およびTMA-120Cを用い、20℃で

5 分間保持した後、20℃から150℃の範囲を昇温速度5℃/分で昇温した。
30～120℃の範囲の線膨張係数を算出した。

(反り)

5 ポリカーボネート樹脂組成物を乾燥(120℃、5時間)した後、型締圧75
tの射出成形機(東芝機械(株)製、IS-75E)を用い、金型温度80℃、
樹脂温度300℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形
して、寸法約120×120×1mmの平板状試験片を作製した。平面上に上記
の平板状試験片を置き、反りの程度をみた。すなわち、試験片の4隅の内の1カ
所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギスなどを用い
10 て測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

ポリアリレート樹脂組成物については、射出成形時の樹脂温度320℃とした
以外は、上記と同様に測定した。

ポリエステル樹脂組成物については、乾燥温度を140℃、射出成形時の金型
温度50℃、樹脂温度250～280℃とした以外は、上記と同様に測定した。

15 (透明性)

ポリカーボネート樹脂組成物およびポリアリレート樹脂組成物について、透明
性は、上記寸法精度の場合と同様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号
ダンベル状試験片のヘーズ(曇価)で評価した。

ヘーズの測定は、日本電色工業(株)製の濁度計NDH-Σ80を用い、JIS
20 SK7103に従って測定した。

(表面外観/表面平滑性)

ポリカーボネート樹脂組成物、ポリアリレート樹脂組成物およびポリエステル
樹脂組成物について、表面外観すなわち表面平滑性は、上記寸法精度の場合と同
様の条件で作製した、厚さ約3mmのJIS1号ダンベル状試験片の中心線平均
25 粗さで評価した。

中心線平均粗さは、東京精密(株)製の表面粗さ計;surfcom1500

Aを用いて測定した。

(GPC)

ポリアリレート樹脂組成物の約4mgをクロロホルム約6gに溶解させた。0.5μmフィルター（PTFE製）で濾過した後、カラム温度40℃、キャリアー溶媒クロロホルム、流量1mL/分、インジェクション量10μLの条件で、WATERS製GPC用いて測定を行い、ポリスチレン換算にて重量平均分子量（Mw）を求めた。

(灰分率)

ポリカーボネート樹脂組成物、ポリアリレート樹脂組成物およびポリエステル樹脂組成物について、シラン粘土複合体に由来する灰分率は、JIS K 7052に準じて測定した。

(製造時間)

ポリエステル樹脂組成物について、その製造開始を、工程（A）でシラン粘土複合体－水分散体を調製しはじめた時点とし、製造終了を、PET系では対数粘度が0.60に達するまで、PBT系では0.80に達した時点とし、要した時間を計測して製造時間とした。

(対数粘度)

得られたポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、4時間）した後、約100mgを精秤して、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1/1、重量比）混合溶媒20mlを加えて120℃で溶解した。ウベローデ型粘度計を用いて、PET系に関しては測定温度25℃、PBT系に関しては測定温度20℃にて、自動粘度測定装置（ラウダ社製、ビスコタイマー）を用いて溶液粘度の測定を行い、下記式から対数粘度（ η_{inh} ）を求めた：

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C$$

ただし、式中、 t は溶液の値、 t_0 は混合溶媒のみの値、 C は濃度（g/dl）である。

低重合度体の対数粘度も上記と同様に測定した。

(平衡コンプライアンス J_{e0} およびゼロ剪断粘度 η_0)

ポリエステル樹脂組成物を、温度 280°C 、圧力 $4.9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ の条件
5 5 mm の円盤を切り出し、測定用試料とした。

次に、応力制御型の溶融粘弾性測定装置 (レオメトリック・サイエンティフィック社、DSR-200) を用い、上記試料をコーンアンドプレートにはさみ、
窒素雰囲気中、 280°C で溶融させた後、そのまま 5000 秒静置し、一定応力
10 50 N/m^2 を加えて時計方向にねじり続け、クリープコンプライアンスを 280°C で測定した。

上記のようにして測定された式 (12) :

$$J(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (12)$$

で表されるクリープコンプライアンス $J(t)$ のクリープ曲線を式 (13) :

$$J(t) = J_{e0} + t / \eta_0 \quad (13)$$

15 のように直線で近似し、かかる直線の切片から平衡コンプライアンス J_{e0} およ
び直線の勾配からゼロ剪断粘度 η_0 を算出した。

(伸長粘度 η_e および剪断粘度 η)

2本のキャピラリーレオメーターをならべた構成であるツインキャピラリーレ
オメーター (ロザンド・プレシジョン製) を用い、それぞれに $L_1 = 16 \text{ mm}$ 、
20 $D_1 = 1 \text{ mm}$ のダイ (これを長いダイと呼ぶ) と $L_2 = 0.25 \text{ mm}$ 、 $D_2 = 1 \text{ mm}$
のダイ (これを短いダイと呼ぶ) を取り付け、バレルおよびダイを 280°C に
設定して、それぞれに同量のポリエステル樹脂組成物を供給して溶融させる。そ
の後、同時に押し出して剪断速度 $20 \sim 200 \text{ (1/s)}$ の範囲で圧力損失 p_1
および p_2 を測定した。得られた圧力損失の値から、仮想的な長さ 0 のダイの圧
25 力損失 p_0 を式 (6) を用いて算出した。

$$p_0 = (p_2 \cdot L_1 - p_1 \cdot L_2) / (L_1 - L_2) \quad (6)$$

ここで p_1 は長いダイで測定された圧力損失、 p_2 は短いダイで測定された圧力損失、 L_1 は長いダイの長さ、 L_2 は短いダイの長さである。
伸長粘度 η_e および歪み速度 $\dot{\epsilon}$ は、それぞれ、式 (7) および (8) で算出される。

$$\eta_e = [9 (n+1)^2 p_0^2] / 32 \eta \dot{\gamma}^2 \quad (7)$$

$$\dot{\epsilon} = 4 \eta \dot{\gamma}^2 / 3 (n+1) p_0 \quad (8)$$

$\dot{\gamma}$ は剪断速度、 η は剪断粘度である。

n はパワーローインデックスであり、式 (9) で定義される。

$$\eta = c \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9)$$

c は定数である。

剪断速度と剪断粘度の関係を最小二乗法により式 (10) :

$$\eta = a \dot{\gamma}^p \quad (10)$$

で近似して a と p を求め、歪み速度と伸長粘度の関係を最小二乗法により、式 (11) :

$$\eta_e = b \dot{\epsilon}^q \quad (11)$$

で近似して b と q を算出する。

$\dot{\epsilon} = 100 (1/s)$ 時の η_e と、 $\dot{\gamma} = 100 (1/s)$ 時の 3η との差 ($\eta_e - 3\eta$) が本発明でいう歪み硬化性の指標となる。すなわち、

$$b \cdot 100^q - 3a \cdot 100^p$$

で算出した。

(離型性)

本発明のポリエステル樹脂組成物を乾燥 (140℃、5時間) した後、型締圧 75 t の射出成形機 (東芝機械 (株)、IS-75E) を用い、樹脂温度 250 ~ 280℃、ゲージ圧約 10 MPa、射出速度約 50%、樹脂充填後冷却時間 20 秒の条件で寸法約 120 × 120 × 1 mm の平板状試験片を射出成形した。

評価は、金型温度を 60、80、100、120℃として、それぞれの温度で

の離型性を下記に従って3段階評価した。

○：突き出しピンにより、問題なく型離れした。

△：突き出しピンでは型離れしないので手ではがして、平板状の試験片を得た。

×：突き出しピンでは型離れしないので手ではがしたが、試験片は著しく変形した。

(冷却時間)

成形サイクルの指標として射出成型にて樹脂が金型に充填した後の冷却時間を用いた。冷却時間が短いほど成形サイクルが短くて済み、好ましい。

冷却時間の評価は以下のようにして行った。まず、140℃、5時間乾燥したポリエステル樹脂組成物を、型締圧75tの射出成型機（東芝機械（株）製、IS-75E）を用い、樹脂温度250～280℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で寸法約10×100×6mmの試験片を射出成形した。成形時、試験片が変形しないために必要な冷却時間を測定した。金型温度は60、80、100、120℃とした。

以下の実施例では、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の利点を、比較例との対比によって示す。

(実施例1-1)

工程(A)

7000gのイオン交換水に125gの天然モンモリロナイトを加え、日本精機（株）製の湿式ミルを用いて5000rpm、5分間攪拌して混合した。その後、14gのA1120を加えてからさらに、表1-1に示した条件で攪拌することによってシラン粘土複合体を調製した。シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものをSAXSにより底面間隔を測定し、およびTHFで洗浄したもののFT-IRによりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果を表1-1に示す（実施例1-2～1-6も同様）。次いで1000gのDECを加えて十分に混合したあと加熱して水を除去

すること、すなわち置換法によって、シラン粘土複合体およびDECを含む粘土分散体（ASi-Mo1/DECと称す）を調製した。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 $>100\text{ \AA}$ であった。

工程（B）

- 5 2240 gのBPAと2000 gのDMC、20 gのジブチルスズオキサイドをオートクレープに投入し、温度 160°C 、圧力 7 kg/cm^2 （ 68.6 MPa ）、乾燥窒素ガスでバブリングして反応させることによって、BPAのビスメチル炭酸エステル（重合性プレポリマーaと称す）を調製し、 $230\sim 240^{\circ}\text{C}$ に保ち、 180 rpm で激しく攪拌しながら工程（A）で調製した粘土分散体A
10 Si-Mo1/DECを逐次添加・混合した。粘土分散体の添加速度は、約 1300 g/時間 である。

工程（C）

- 次いで、反応温度 $230^{\circ}\text{C}\sim 240^{\circ}\text{C}$ 、 1 torr （ 0.133 MPa ）以下で熔融重縮合させることによって、シラン粘土複合体を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。灰分率および特性を、表1-2に示す（実施例1
15 -2～1-6も同様）。

（実施例1-2）

- 工程（A）において、Al120の量を8 gとして置換法によって粘土分散体（ASi-Mo2/DEC）を調製した以外は、実施例1と同様に行い、シラン
20 粘土複合体を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

（実施例1-3）

- 工程（A）において、14 gのAl120の代わりに、22 gのAl230（予め、 $\text{pH}3.0$ で加水分解した）を用い、置換法によって粘土分散体（ESi-Mo/DEC）を調製した以外は、実施例1と同様に行い（ただし、粘土分散体の添加速度は、約 1000 g/時間 である）、シラン粘土複合体を含有する
25 ポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 1 - 4)

工程 (A) において、モンモリロナイトの代わりに膨潤性雲母を、また A 1 1 2 0 の量を 2 8 g として置換法によって粘土分散体 (A S i - M i / D E C) を調製した (このとき、粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、6 5 Å であった)。それ以外は、実施例 1 と同様に行い (ただし、粘土分散体の添加速度は、約 8 0 0 g / 時間である)、シラン粘土複合体を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 1 - 5)

工程 (A)

実施例 1 と同様にして、置換法により A S i - M o 1 / D E C を調製した。

工程 (B)

ポリカーボネート樹脂の反応性モノマーである B P A (2 2 4 0 g)、上記粘土分散体 A S i - M o 1 / D E C および 2 0 g のジブチルスズオキサイドをオートクレーブに投入し、温度 1 6 0 °C、圧力 7 k g / c m ² (6 8 . 6 M P a)、乾燥窒素ガスでバブリングして混合し、反応させることによって、シラン粘土複合体を含有する B P A のビスエチル炭酸エステルを調製した。

工程 (C)

次いで、反応温度 2 3 0 °C ~ 2 4 0 °C、減圧度 1 t o r r (0 . 1 3 3 M P a) 以下で熔融重縮合することによって、シラン粘土複合体を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 1 - 6)

工程 (A)

3 5 0 0 g のイオン交換水に 1 6 0 g のクニピア F を加え、日本精機 (株) 製の湿式ミルを用いて 5 0 0 0 r p m、5 分間攪拌して混合した。その後、3 0 g の A 1 2 3 0 を加えてからさらに、表 1 - 1 に示した条件で攪拌することによって、シラン粘土複合体と水とを含有するシラン粘土複合体 - 水分散体を調製した。

(シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものをSAXSにより底面間隔を測定し、およびTHFで洗浄したもののFT-IRによりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った)。結果を表1-1に示す。

5 工程 (B)

2240 gのBPAと2620 gのDEC、20 gのジブチルスズオキサイドをオートクレープに投入し、温度約115℃で十分に混合した。次いで、約115℃に保ち、約180 rpmで激しく攪拌しながら工程 (A) で調製したシラン粘土複合体-水分散体を逐次添加・混合した。粘土分散体の添加速度は、約1000 g/時間である。添加後、さらに約4時間攪拌を続け、水を蒸発除去した。

10 工程 (C)

温度160℃、圧力7 kg/cm² (68.6 MPa) で反応させ、次いで、反応温度230℃~240℃、1 torr (0.133 MPa) 以下で熔融重縮合させることによって、シラン粘土複合体を含有するポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

15 (比較例 1-1)

粘土分散体を使用せずに、実施例 1-1 と同様な方法でポリカーボネート樹脂を得、評価した。結果を表 1-3 に示す (比較例 1-2 ~ 1-5 も同様)。

(比較例 1-2)

20 粘土分散体 ASi-Mo1/DEC の代わりに、125 g の天然モンモリロナイトを用いた以外は、実施例 1 と同様な方法でポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(比較例 1-3)

25 125 g の天然モンモリロナイトに14 g のA1120をスプレーを用いて直接噴霧し、1時間混合することによってモンモリロナイトをシラン処理した。シラン処理天然モンモリロナイトの底面間隔は13 Åであり、THFで洗浄した後、

FT-IRにより測定した結果、1級アミノ基、2級アミノ基、およびメチレン基に由来する吸収帯が観測された。

粘土分散体ASi-Mo1/DECの代わりに、上記のシラン処理天然モンモリロナイトを用いた以外は、実施例1と同様な方法でポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(比較例1-4)

125gのモンモリロナイトと1000gのDECを湿式ミルで5000rpm、5分間、攪拌混合し、混合液を得た。

粘土分散体ASi-Mo1/DECの代わりに、上記の混合液を用いた以外は、実施例1と同様な方法でポリカーボネート樹脂組成物を得、評価した。

(比較例1-5)

2500gのPC樹脂および250gのT195Hを2軸押出機（日本製鋼（株）製、LABOTEX30、設定温度270～290℃、回転数100rpm）を用いて熔融混練し、樹脂組成物を得、評価した。

(表1-1)

実施例		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
イオン交換水	g	7000	7000	7000	7000	7000	3500
天然モンモリロナイト		125	125	125		125	160
膨潤性雲母					125		
A1120		14	8		28	14	
A1230				22			30
攪拌条件:回転数	rpm	5000	5000	5000	6000	5000	5000
攪拌条件:時間	hr	1.5	1.5	2.5	3.0	1.5	1.5
単離した粘土複合体の底面間隔	A	26	23	22	17	26	23
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	エーテル基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	エーテル基 メチレン基

(表1-2)

実施例			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
工程 (A)	イオン交換水	g	7000	7000	7000	7000	7000	3500
	天然モンモリロナイト 膨潤性雲母		125	125	125		125	160
	A1120		14	8		28	14	
	A1230				22			30
	DEC	g	1000	1000	1000	1000	1000	
	粘土分散体		呼称	ASi-Mo1 /DEC	ASi-Mo2 /DEC	ESi-Mo/ DEC	ASi-Mi/ DEC	ASi-Mo1 /DEC
	シラン粘土複合体の 底面間隔(A)	>100	>100	>100	65	>100	>100	
工程 (B)	重合性プレポリマー	a(*1) b(*2) c(*3)	○	○	○	○	○	
	プレポリマーと粘土 分散体の混合法	逐次添加混合(*4) 一括混合(*5)	○	○	○	○	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1300	1300	1000	800	-	1000
工程(C)			溶融重合					
灰分率		wt%	4.8	4.8	4.8	4.9	4.8	4.9
平均層厚		Å	131	204	258	388	145	361
最大層厚		Å	438	625	775	1583	450	1285
分散粒子数		/wt%・100 μ ²	103	74	70	38	98	42
アスペクト比			152	98	78	48	138	55
曲げ強度		MPa	139	131	131	125	138	125
曲げ弾性率		MPa	4080	3650	3610	3310	4010	3390
HDT		℃	148	144	143	141	146	142
線膨張係数	MD	/℃×10 ⁻⁵	5.32	5.64	5.88	6.02	5.34	6.00
	TD		5.33	5.66	5.91	6.06	5.35	6.03
異方性	MD/TD		0.998	0.996	0.995	0.993	0.998	0.995
反り			小	小	小	小	小	小
透明性(濁度)	%		4.3	4.5	5.2	7.8	4.4	7.2
表面外観(中心線粗さ)	μm		0.04	0.04	0.06	0.06	0.04	0.06

(*1) 重合性プレポリマー-a: ビスフェノールAとジメチルカーボネート(DMC)が反応して得られる
ビスフェノールAのビスメチル炭酸エステル

(*2) 重合性プレポリマー-b: ビスフェノールA。

(*3) 重合性プレポリマー-c: ビスフェノールAおよびジエチルカーボネート(DEC)

(*4) 逐次添加混合: 溶融状態の重合性プレポリマーに、粘土分散体を徐々に連続的に添加しながら混合した。

(*5) 一括混合: 重合性プレポリマーと粘土分散体を一括投入して混合した

(表1-3)

比較例			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
天然モンモリロナイト		B		125		125	
シラン処理モンモリロナイト					125		
ガラス繊維						250	
DEC					1000		
PC樹脂						2500	
重合性プレポリマー-a (*1)			○	○	○	○	—
灰分率		wt%	0	4.9	4.8	4.8	4.8
平均層厚 (*2)		A	未	3.2万	3.5万	3600	未
最大層厚 (*3)		〃	測	90万	90万	8800	測
分散粒子数		／wt%・100 μ2	定	1	1	3	定
アスペクト比 (*4)				1.5	1.5	1.6	
曲げ強度		MPa	95	97	97	99	99
曲げ弾性率		〃	2400	2470	2480	2620	4020
HDT		℃	134	135	135	135	158
線膨張係数	MD	／℃・10 ⁻⁵	7.41	7.39	7.42	7.05	1.51
	TD		7.42	7.40	7.43	7.08	15.06
異方性	MD/TD		0.999	0.999	0.999	0.996	0.100
反り			小	中	中	中	大
透明性(濁度)		%	2.1	32.1	35.2	28.9	45.2
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.020	0.806	0.812	0.668	1.506

(*1) 重合性プレポリマー-a:ビスフェノールAとジメチルカーボネート(DMC)が反応して得られる

ビスフェノールAのビスメチル炭酸エステル

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

以下の実施例では、本発明のポリアリレート樹脂組成物の利点を、比較例との対比によって示す。

(実施例 2-1)

工程 (A)

5 3500 g のイオン交換水と 160 g の天然モンモリロナイトを、日本精機
(株) 製の湿式ミルを用いて 5000 rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、
30 g の A1110 を加えてからさらに、表 2-1 に示す条件で攪拌することによ
10 ってシラン粘土複合体を調製した。シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、
乾燥、粉碎したものを SAXS により底面間隔を測定し、および THF で洗浄し
たものの FT-IR によりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定する
ことにより行った。結果を表 2-1 に示す (実施例 2-2 ~ 2-5 も同様)。

次いで、30 g の PEGDG を添加して、さらに 30 分間攪拌を続けた後、乾
燥粉末化した。なお、乾燥粉末化した後に THF で洗浄したものを FT-IR 測
定し、エーテル結合に由来する官能基の吸収帯を確認した。

15 分散媒として塩化メチレンを用いた。上記のシラン粘土複合体と塩化メチレン
14000 mL を高速攪拌機で十分 (5000 rpm × 30 分) に混合し、シラ
ン粘土複合体と塩化メチレンを含有する粘土分散体を調製した。粘土分散体中の
シラン粘土複合体の底面間隔は、 $>100 \text{ \AA}$ であった。

工程 (B)

20 窒素雰囲気下、上記の粘土分散体中に、945 g の IPC および 235 g の T
PC を溶解・攪拌することによって、粘土分散体と芳香族ジカルボン酸化合物を
含有する混合物を得た。該混合物は 5℃ に冷却した。

工程 (C)

25 窒素雰囲気下、14000 mL のイオン交換水中に、1280 g のビスフェノ
ール A、41 g の p t BP、10 g の次亜硫酸ナトリウム、2870 mL の 5
N 水酸化ナトリウム水溶液を投入して十分に混合した後、5℃ に冷却してフェノ

ール化合物のアルカリ水溶液を調製した。

次いで、窒素雰囲気下、別に用意した反応容器中にイオン交換水 4 0 0 0 m l および層間移動触媒であるベンジルトリエチルアンモニウムクロライド 1 9 g を仕込み、5℃に冷却した。

5 この層間移動触媒を含む冷却した水溶液を 5 0 0 ~ 8 0 0 r p m で攪拌しながら、予め調製しておいた上記ビスフェノール A のアルカリ水溶液、工程 (B) で調整した粘土分散体と芳香族ジカルボン酸化合物を含有する混合物を、混合しながら、同時に約 3 0 分かけて連続的に添加し、そのまま 3 時間攪拌した。その後、中和、水洗脱塩、乾燥を行うことによって、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。結果を表 2 - 2 に示す (実施例 2 - 2 ~ 2 - 5 も同様)。

(実施例 2 - 2)

工程 (A)

A 1 1 1 0 の量を 1 5 g とし、PEGDG の量を 1 5 g とした以外は、実施例 2 - 1 と同様に粘土分散体を調製した。結果を表 2 - 1 に示す。粘土分散体中の
15 シラン粘土複合体の底面間隔は、7 5 Å であった。

工程 (B)、(C)

実施例 1 と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 2 - 3)

工程 (A)

20 A 1 1 1 0 の量を 2 0 g とし、PEGDG の代わりに 2 0 g の A 1 2 3 0 (予め、p H 3 . 0 で加水分解した) を用いた以外は、実施例 2 - 1 と同様に粘土分散体を調製した。結果を表 2 - 1 に示す。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、6 9 Å であった。

工程 (B)、(C)

25 実施例 2 - 1 と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 2 - 4)

工程 (A)

天然モンモリロナイトの代わりに、180 gの天然ベントナイトを用いた以外は実施例2-1と同様に粘土分散体を調製した。結果を表2-1に示す。粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔は、 $>100 \text{ \AA}$ であった。

5 工程 (B)、(C)

実施例2-1と同様に行い、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。

(実施例2-5)

工程 (A)

10 3500 gのイオン交換水と160 gの天然モンモリロナイトを、日本精機(株)製の湿式ミルを用いて5000 rpm、5分間攪拌して混合した。その後、45 gのA1230を加えてからさらに、表2-1に示す条件で攪拌することによって、シラン粘土複合体と水とを含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。調製したシラン粘土複合体-水分散体は第1の添加用容器に移した。

工程 (B)

15 第2の添加用容器に、窒素雰囲気下、塩化メチレン14000 mL、945 gのIPC、および235 gのTPCを投入し、溶解・混合し、芳香族ジカルボン酸の塩化メチレン溶液を調製して、5℃に冷却した。

20 第3の添加用容器に、窒素雰囲気下、14000 mLのイオン交換水中に、1280 gのビスフェノールA、41 gのp t B P、10 gの次亜硫酸ナトリウム、2870 mLの5 N水酸化ナトリウム水溶液を投入して十分に混合した後、5℃に冷却してフェノール化合物のアルカリ水溶液を調製した。

25 次いで、別に用意した反応容器中に、窒素雰囲気下、イオン交換水4000 mLおよび層間移動触媒であるベンジルトリエチルアンモニウムクロライド19 gを仕込み、5℃に冷却した。この層間移動触媒を含む冷却した水溶液を500～800 rpmで攪拌しながら、第2の添加用容器から芳香族ジカルボン酸の塩化メチレン溶液を、同時に第3の添加用容器からフェノール化合物のアルカリ水溶

液を、それぞれ連続的に滴下し混合した。この滴下開始から数分後に、第1の添加用容器からシラン粘土複合体－水分散体を連続的に滴下し混合した。すべての成分を、約3時間かけて滴下した。

工程 (C)

- 5 上記の滴下後、そのまま3時間攪拌して重合を続けた。その後、中和、水洗脱塩、乾燥を行うことによって、ポリアリレート樹脂組成物を得、評価した。

(比較例2-1)

実施例2-5と同様の方法でポリアリレート樹脂を得、評価した。結果を表2-3に示す(比較例2-2~2-5も同様)。

- 10 (比較例2-2)

160gの天然モンモリロナイトと14000mLの塩化メチレンを高速攪拌機で5000rpm、30分攪拌・混合した。粘土分散体の代わりに上記混合物を用いた以外は実施例2-1と同様にポリアリレート樹脂を重合した。

(比較例2-3)

- 15 160gの天然モンモリロナイト、30gのA1110および30gのPEG DGを1時間、室温で直接混合することによって天然モンモリロナイトを処理した。シラン処理モンモリロナイトの底面間隔は13Åであった。シラン処理モンモリロナイトと14000mLの塩化メチレンを高速攪拌機で5000rpm、30分攪拌・混合した。粘土分散体の代わりに上記混合物を用いた以外は実施例
20 2-1と同様にポリアリレート樹脂を重合した。

(比較例2-4)

イオン交換水768gと256gの天然モンモリロナイトとを超音波をかけて混合し、天然モンモリロナイトを膨潤させた。

- 25 2軸押出機(日本製鋼(株)、TEX44)を用い、温度300~320℃、回転数350rpmの条件にて、実施例2-5と同様の方法で重合したポリアリレート樹脂3700gと上記混合物を熔融混練した。揮発する水分はベント口か

ら減圧除去した。

(比較例 2 - 5)

実施例 2 - 5 と同様の方法で重合したポリアリレート樹脂 2 2 0 0 g および 2 4 0 g のガラス繊維 T 1 9 5 H を、比較例 2 - 4 と同条件にて熔融混練した。

(表2-1)

実施例		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
イオン交換水	g	3500	3500	3500	3500	3500
天然モンモリロナイト	g	160	160	160		160
天然ベントナイト	g				180	
A1110	g	30	15	20	30	
A1230	g			20		45
攪拌回転数	rpm	5000	5000	5000	5000	5000
攪拌時間	分	60	60	90	60	90
単離した粘土複合体の底面間隔	Å	25	22	20	25	22
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 メチレン基 エーテル基	1級アミノ基 メチレン基	メチレン基 エーテル基
PEGDG	g	30	15	0	30	0
攪拌回転数	rpm	5000	5000	—	5000	—
攪拌時間	分	30	30	—	30	—

(表2-2)

実施例			2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500	3500	3500	3500
	天然モンモリロナイト	g	160	160	160		160
	天然ベントナイト	g				180	
	A1110	g	30	15	20	30	
	A1230	g			20		45
	PEGDG	g	30	15		30	
	塩化メチレン	mL	14000	14000	14000	14000	
工程 (B)	粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔		A	>100	75	69	>100
	重合性	IPC	g	945	945	945	945
	ポリマー	TPC	g	235	235	235	235
	塩化メチレン	ml					14000
	ビスフェノールA	g					1280
工程 (C)	ptBP	g					41
	ビスフェノールA	g	1280	1280	1280	1280	
	ptBP	g	41	41	41	41	
重合方法			界面重合				
Mw			—	58000	58500	57500	57000
灰分率			wt%	6.71	6.70	6.71	7.52
平均層厚			Å	144	214	272	125
最大層厚			Å	478	635	780	450
分散粒子数[N]			個/wt%・100 μ^2	93	86	63	135
平均アスペクト比			—	83	66	51	76
曲げ強度			MPa	122	116	112	115
曲げ弾性率			MPa	4050	3850	3520	3780
反り			—	小	小	小	小
異方性(*1)			—	0.998	0.989	0.976	0.998
中心線平均粗さ			nm	22	40	65	21
透明性(濁度)			%	5.3	5.6	8.5	4.8
							9.2

(*1) MD方向の線膨張係数/TD方向の線膨張係数

(表2-3)

比較例		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
イオン交換水	g				768	
天然モンモリロナイト	g		160	160	256	
A1110	g			30		
PEGDG	g			30		
塩化メチレン	mL	14000	14000	14000		
重合性	IPC	g	945	945	945	
プレポリマー	TPC	g	235	235	235	
ビスフェノールA	g	1280	1280	1280		
ptBP	g	41	41	41		
PAR	g				3700	2200
ガラス繊維T195H	g					240
製造方法	—	界面重縮合			溶融混練	
Mw	—	5800	58500	57500	56000	57500
灰分率	wt%	0.00	6.70	6.70	6.50	9.84
平均層厚	Å	未測定	3.2万	3.5万	5200	未測定
最大層厚	Å	"	90万	90万	8500	"
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ^2	"	1	1	6	"
平均アスペクト比	—	"	1.5	1.5	5.3	"
曲げ強度	MPa	89	90	90	91	125
曲げ弾性率	MPa	2040	2080	2040	2090	4040
反り	—	小	中	中	中	大
異方性	—	0.998	0.998	0.998	0.997	0.113
中心線平均粗さ	nm	20	806	812	437	1506
透明性(濁度)	%	1.9	36.7	38.9	23.9	45.2

以下の実施例では、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関連する利点を、比較例との対比によって示す。

(実施例 3-1)

工程 (A)

5 3500 g のイオン交換水に 150 g の天然モンモリロナイトを加え、日本精機 (株) 製の湿式ミルを用いて 5000 rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、10 g の A1120 を加えてからさらに、表 3-1 に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。(なお、シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものを SAXS により底面間隔を測定し、および THF で洗浄したものの FT-IR に
10 よりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果を表 3-1 に示す (実施例 3-2 ~ 3-5 も同様)。

工程 (B)

重合機に 2500 g の DMT、1600 g の EG、7.5 g のヒンダードフェ
15 ノール系安定剤 (旭電化 (株) 製 アデカスタブ AO60、以降 AO60 と称す) および 0.60 g のチタンテトラブトキサイド ($Ti(OBu)_4$) を投入し、反応温度約 140 ~ 190 °C で約 3 時間攪拌して、DMT と EG をエステル交換させることにより、PET の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.06 (dl/g) であった。

20 系を 180 rpm で攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 1600 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を 240 °C にまで徐々に昇温した。
25 添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70 ~ 80 % が系外に流出したことを確認した後、0.8 g の三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を投入し、さらに

280℃に昇温した。昇温後、減圧（0.5～5.0 torr（0.067～0.665 MPa））して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表3-2に示す（実施例3-2～3-5も同様）。

5 (実施例3-2)

工程(A)

1000gのイオン交換水と1000gのMeOHの混合溶媒と150gの天然モンモリロナイトを高速攪拌機ホモジナイザー（日本精機（株））を用いて、5000rpm、10分攪拌・混合した。ついで1500gのイオン交換水を加えて、湿式ミル（日本精機（株））を用いて、さらに5000rpm、15分間攪拌した。その後、10gのA1120を加えてからさらに、表3-1に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体－水分散体を調製した。

15 工程(B)と工程(C)は実施例3-1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例3-3)

工程(A)

20 イオン交換水2000gと150gの膨潤性雲母を湿式ミル（日本精機（株））を用いて5000rpm、15分間攪拌した。その後、16gのA1120を加えてからさらに、表3-1に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体－水分散体を調製した。

工程(B)と工程(C)は実施例3-1と同様の方法で行いポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例3-4)

25 工程(A)

A1120の代わりに15gのA1230（予めpH3で処理した）を加えた

以外は実施例 3-1 と同様に行った。

工程 (B) と工程 (C) は実施例 3-1 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 3-5)

5 A 1 1 2 0 の代わりに 1 8 g の A 1 7 4 (予め pH 3 で処理した) を加えた以外は実施例 3-1 と同様に行った。

工程 (B) と工程 (C) は実施例 3-1 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(比較例 3-1)

10 1 5 0 g の天然モンモリロナイトに 1 0 g の A 1 1 2 0 をスプレーを用いて直接噴霧し、1 時間混合することによってモンモリロナイトをシラン処理した。シラン処理モンモリロナイトの底面間隔は 1 3 Å であり、THF で洗浄した後、FT-IR により測定した結果、1 級アミノ基、2 級アミノ基、およびメチレン基に由来する吸収帯が観測された。

15 実施例 3-1 と同様の方法で DMT と EG をエステル交換させた。次いで 1 8 0 r p m で攪拌しながら上記のシラン処理モンモリロナイトを徐々に添加した後、0.6 0 g の Sb_2O_3 を添加し、反応温度 2 7 0 ~ 2 8 0 °C、減圧下 (0.8 ~ 5.0 t o r r) 熔融重縮合を行い、評価した。結果を表 3-2 に示す。

(比較例 3-2)

20 工程 (A)

実施例 3-1 と同様の方法でシラン粘土複合体-水分散体を調製した。次いで 1 5 0 0 g の EG を加えて十分に混合し、温度約 1 0 0 ~ 1 5 0 °C で約 9 時間攪拌を行い水を蒸発除去することによって、シラン粘土複合体および EG を含む分散体を調製した。

25 工程 (B)

重合機に 2 5 0 0 g の DMT、7. 5 g の AO 6 0 および 0. 6 0 g の Ti

(OBu)₄を投入し、温度約145～150℃で攪拌してDMTを溶解させた。次いで、上記のシラン粘土複合体及びEGを含有する分散体を連続的に添加・混合した。添加速度は約1600g/時間である。

工程 (C)

- 5 粘土分散体添加終了後、145～190℃で約3時間攪拌した。次いで、反応系を240℃にまで昇温した後に0.8gのSb₂O₃を添加し、さらに280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5～5.0 torr (0.067～0.665 MPa))して熔融重縮合を行った。得られた樹脂組成物を評価した。結果を表3-2に示す。

10 (実施例 3-6)

工程 (A)

実施例 3-1と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

- 15 重合機に3300gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、150℃で攪拌しながら熔融させた。次いで180rpmで攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加することによって、BHETとシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約1600g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

- 20 シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を240℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、7.5gのAO60および0.8gのSb₂O₃を投入し、さらに280℃に昇温した。昇温後、減圧(0.5～5.0 torr (0.067～0.665 MPa))して熔融重縮合を行った。

- 25 上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表3-3に示す。

(比較例 3-3)

比較例 3-2 と同様の方法でシラン粘土複合体および E G を含む分散体を調製した。

上記分散体を用いて、実施例 3-6 と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を
5 得、評価した。結果を表 3-3 に示す。

(実施例 3-7)

工程 (A)

実施例 3-1 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

10 重合機に、2500 g の P E T、600 g の E G、7.5 g の A O 60 を投入し、乾燥窒素気流下、反応温度 180 ~ 240 °C で約 1 時間 30 分攪拌して過剰の E G を流出させながら P E T の解重合を行うことにより P E T の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.10 (dl/g) であった。低重合度体を 190 ~ 210 °C に保ち、100 ~ 180 rpm で攪拌しながら、シラン
15 粘土複合体-水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 800 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

20 シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70 ~ 80 % が系外に流出したことを確認したのち 280 °C に昇温した。昇温後、減圧 (0.5 ~ 5.0 torr (0.067 ~ 0.665 MPa)) して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 3-4 に示す。

(比較例 3-4)

25 比較例 3-2 と同様の方法でシラン粘土複合体および E G を含む分散体を調製した。

上記分散体を用いて、実施例 3-7 と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 3-4 に示す。

(実施例 3-8)

工程 (A)

5 実施例 3-1 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B)

10 重合機に 2200 g の DMT、1500 g の 1, 4-BD、7.5 g の AO60 および 0.60 g の $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を投入し、反応温度約 140~180℃ で約 3 時間攪拌して、DMT と 1, 4-BD をエステル交換させることにより、PBT の低重合度体を得た。得られた低重合度体の対数粘度は 0.08 (dl/g) であった。

系を 180 rpm で攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加することによって、低重合度体とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 1600 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

15 工程 (C)

20 シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を 250℃ にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70~80% が系外に流出したことを確認した後、さらに 270℃ に昇温した。昇温後、減圧 (0.5~5.0 torr (0.067~0.665 MPa)) して熔融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 3-5 に示す。

(実施例 3-9)

工程 (A)

実施例 3-5 と同様にしてシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

25 工程 (B) および (C) は実施例 3-8 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。結果を表 3-5 に示す。

(比較例 3-5)

実施例 3-8 と同様の方法で DMT と 1, 4-BD をエステル交換させた。次いで 180 rpm で攪拌しながら、比較例 3-1 と同様の方法で調製したシラン処理天然モンモリロナイトを徐々に添加した後、反応温度 270℃、減圧下 (0.8~5.0 torr (0.106~0.665 MPa)) 溶融重縮合を行い、評価した。結果を表 3-5 に示す。

(比較例 3-6)

EG の代わりに 1500 g の 1, 4-BD を用いた以外は比較例 3-2 と同様の方法でシラン粘土複合体および 1, 4-BD を含む分散体を調製した。

実施例 3-8 と同様の方法で上記分散体を添加し、重合した。結果を表 3-5 に示す。

(比較例 3-7)

重合機に 2500 g の DMT、1600 g の EG、7.5 g の AO60 および 0.60 g の $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約 150~190℃ で約 3 時間攪拌して DMT と EG をエステル交換させた。その後、0.60 g の Sb_2O_3 を添加し、反応温度 270~280℃、減圧下 (0.8~5.0 torr (0.106~0.665 MPa)) 溶融重縮合を行い、PET 樹脂を得、評価した。結果を表 3-6 に示す。

(比較例 3-8)

重合機に 2200 g の DMT、1500 g の 1, 4-BD、7.5 g の AO60、0.60 g の $Ti(OBu)_4$ を投入し、反応温度約 140~180℃ で約 3 時間攪拌して DMT と 1, 4-BD をエステル交換させた。その後、反応温度 250~270℃ で、減圧下 (0.8~5.0 torr (0.106~0.665 MPa)) 溶融重縮合を行い PBT 樹脂を得、評価した。結果を表 3-6 に示す。

(表3-1)

実施例		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
イオン交換水		3500	2500	2000	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
			1000								
	g	150	150		150	150	150	150	150	150	150
					150						
			10	10	15			10	10	10	10
						15					
							18				18
rpm	5000	5000	6000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	6000	
攪拌条件:回転数	0.75	0.75	1.00	0.75	1.00	0.75	0.75	0.75	1.00	1.00	
攪拌条件:時間											
単離した粘土複合体の底面間隔	Å	26	19	23	24	21	26	26	26	21	26
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	エーテル基 アミン基	アミン基 ピニール基 カルボニール基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基	アミン基 ピニール基 カルボニール基	1級アミノ基 2級アミノ基 アミン基

(表3-2)

			実施例					比較例	
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-1	3-2
工程	イオン交換水		3500	2500	2000	3500	3500		3500
(A)	MeOH			1000					
	天然モンモリロナイト	g	150	150		150	150	150	150
	膨潤性雲母				150				
	A1120		10	10	18			10	10
	A1230					15			
	A174						18		
	EG								1500
工程	重合性プレポリマー	(*)1	○	○	○	○	○	○	
(B)	DMT	g							2500
	粘土分散体の添加速度	g/時間	1800	1800	1800	1800	1800	—	1800
工程(C)			溶融重合						
灰分率	wt%		5.3	5.4	5.8	5.4	5.4	5.5	5.4
平均層厚	Å		125	321	258	188	210	3.2万(*)2	135
最大層厚	Å		410	980	775	467	560	90万(*)3	450
分散粒子数	/wt%・100 μ ²		108	54	71	103	85	1	100
アスペクト比			148	87	75	118	98	1.5(*)4	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	1.08	1.25	0.83	1.08	1.00	10.15
	工程(B)		4.90	4.90	4.25	4.90	4.90	3.35	4.10
	工程(C)		2.50	2.40	2.50	2.40	2.40	2.50	2.50
	合計		8.23	8.38	8.00	8.13	8.38	6.85	16.75
曲げ強度	MPa		135	100	110	132	105	97	130
曲げ弾性率	MPa		5750	5010	5250	5880	5280	3160	5850
HDT	°C		215	195	203	214	205	135	214
反り	mm		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	成形不可	<0.1
表面外観(中心線粗さ)	μm		0.04	0.08	0.08	0.04	0.04	0.808	0.04

(*)1 重合性プレポリマー : 2500gのDMTと1800gのEGをエステル交換反応して得られたもの

(*)2: 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*)3: 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*)4: 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(表3-3)

			実施例	比較例
			3-6	3-3
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500
	天然モンモリロナイト		150	150
	A1120		10	10
	EG			1500
工程 (B)	重合性プレポリマー	(*)1	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1600	1600
工程(C)			熔融重縮合	
灰分率		wt%	5.3	5.4
平均層厚		Å	110	135
最大層厚		Å	385	450
分散粒子数		/wt%・100 μ^2	120	100
アスペクト比			158	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	10.15
	工程(B)		2.15	1.35
	工程(C)		2.50	2.50
	合計		5.48	14.00
曲げ強度		MPa	134	130
曲げ弾性率		MPa	5860	5800
HDT		°C	215	214
反り		mm	<0.1	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.04	0.04

(*)1 重合性プレポリマー : ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(表3-4)

			実施例	比較例
			3-7	3-4
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500
	天然モンモリロナイト		150	150
	A1120		10	10
	EG			1500
工程 (B)	重合性プレポリマー	(*1)	○	○
	粘土分散体の 添加速度	g/時間	1600	1600
工程(C)			熔融重縮合	
灰分率		wt%	5.3	5.4
平均層厚		Å	130	135
最大層厚		Å	450	460
分散粒子数		/wt%・100 μ ²	100	100
アスペクト比			135	135
製造時間	工程(A)	hr	0.83	10.15
	工程(B)		3.30	2.50
	工程(C)		2.50	2.50
	合計		6.63	15.15
曲げ強度		MPa	124	120
曲げ弾性率		MPa	5560	5460
HDT		℃	215	214
反り		mm	<0.1	<0.1
表面外観(中心線粗さ)		μm	0.04	0.04

(*1) 重合性プレポリマー : 2500gのPETを600gのEGで解重合したもの

(表3-5)

			実施例		比較例	
			3-8	3-9	3-5	3-6
工程 (A)	イオン交換水	g	3500	3500		3500
	天然モンモリロナイト		150	150	150	150
	A1120		10		10	10
	A174			18		
	1,4-BD					1500
工程 (B)	重合性プレポリマー	(*)1	○	○	○	○
	粘土分散体の添加速度	g/時間	1600	1600	—	1600
工程(C)			溶融重合			
灰分率	wt%		5.3	5.4	5.5	5.4
平均層厚	Å		128	220	3.1万(*)2	135
最大層厚	Å		410	570	90万(*)3	450
分散粒子数	/wt%・100 μ ²		112	80	1	100
アスペクト比			156	95	1.5(*)4	145
製造時間	工程(A)	hr	0.83	1.08	1.00	9.10
	工程(B)		4.90	4.90	3.35	4.10
	工程(C)		2.50	2.40	2.50	2.50
	合計		8.23	8.38	6.85	15.70
曲げ強度	MPa		125	110	86	124
曲げ弾性率	MPa		4010	3880	2650	3990
HDT	°C		198	195	162	197
反り	mm		<0.1	<0.1	10.5	<0.1
表面外観(中心線粗さ)	μm		0.04	0.06	0.821	0.04

(*)1 重合性プレポリマー : 2200gのDMTと1500gの1,4-BDをエステル交換反応して得られたもの

(*)2 : 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*)3 : 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*)4 : 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(表3-6)

		比較例	
		3-7	3-8
		PET	PBT
平均層厚	Å	未測定	
最大層厚	Å		
分散粒子数	/wt%・100 μ^2		
アスペクト比			
曲げ強度	MPa	2970	2610
曲げ弾性率	MPa	104	85
HDT	°C	140	160
反り	mm	成形不可	10.9
表面外観(中心線粗さ)	μm	0.02	0.02

以下の実施例では、本発明のポリエステル樹脂組成物のレオロジー特性に関連する利点を、比較例との対比によって示す。

(実施例 4-1)

工程 (A)

5 3000 g のイオン交換水に 160 g の天然モンモリロナイトを加え、日本精機 (株) 製の湿式ミルを用いて 5000 rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、10 g の A1120 を加えてからさらに、表 4-1 に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。(なお、シラン粘土複合体の確認は、固形分を分離、乾燥、粉碎したものを SAXS により底面間隔を測定し、および THF で洗浄したものの FT-IR に
10 よりシラン系化合物に由来する官能基の吸収帯を測定することにより行った。結果を表 4-1 に示す (実施例 4-2 ~ 4-6 も同様)。

工程 (B)

15 重合機に 3000 g の BHET を投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら溶融させた。次いで系を 140 ~ 150℃に保ち、180 rpm で攪拌しながらシラン粘土複合体-水分散体を徐々に添加することによって、BHET とシラン粘土複合体-水分散体を混合した。添加速度は約 2500 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

工程 (C)

20 シラン粘土複合体-水分散体添加終了後、系を 240℃にまで徐々に昇温した。添加したシラン粘土複合体-水分散体中の水の約 70 ~ 80% が系外に流出したことを確認した後、0.8 g の三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を投入し、さらに 280℃に昇温した。昇温後、減圧 (0.5 ~ 5.0 torr (0.067 ~ 0.665 MPa)) して溶融重縮合を行った。上記のようにして得られたポリエステル樹脂組成物を評価した。結果を表 4-2 に示す (実施例 4-2 ~ 4-6 も同様)。
25

(実施例 4-2)

工程 (A)

2000 g のイオン交換水と 1000 g のエチレングリコールの混合溶媒と 160 g の天然モンモリロナイトとを、湿式ミルを用いて、5000 rpm、30 分攪拌・混合した。その後、10 g の A1120 を加えてからさらに、表 4-1 に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B) および (C) は実施例 4-1 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 4-3)

工程 (A)

1200 g のイオン交換水と 50 g の天然モンモリロナイトとを、湿式ミルを用いて 5000 rpm、5 分間攪拌して混合した。その後、3.5 g の A1120 を加えてからさらに、表 4-1 に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程 (B) および (C) は実施例 4-1 と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 4-4)

A1120 の代わりに 10 g の A1230 を用いた以外は実施例 4-1 と同様に行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 4-5)

A1120 の代わりに 10 g の A187 を用いた以外は実施例 4-1 と同様に行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 4-6)

工程 (A)

3500 g のイオン交換水と 280 g の天然ベントナイトとを、湿式ミルを用

いて5000rpm、10分間攪拌して混合した。その後、14gのA1120を加えてからさらに、表4-1に示す条件で攪拌することによってシラン粘土複合体と水を含有するシラン粘土複合体-水分散体を調製した。

工程(B)および(C)は実施例4-1と同様の方法で行い、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。

(比較例4-1)

反応器に、3000gのBHET、7.5gのAO60および0.60gの Sb_2O_3 を添加し、反応温度270~280℃、減圧下(0.8~5.0torr(0.106~0.665MPa))熔融重縮合を行い、ポリエチレンテレフタレート樹脂を重合した。得られたポリエチレンテレフタレート樹脂2250gと4.5gのp-tert-ブチル安息香酸ナトリウム(結晶化核剤)を、2軸押出機(日本製鋼(株)、LABOTEX30)を用い、設定温度260~280℃、回転数100rpmの条件で熔融混練し、ポリエステル樹脂組成物を得、評価した。従来技術の一つである結晶化核剤の添加では、射出成形条件によっては成形性が全く改善されない場合があった。

なお、評価結果を表4-3に示す(比較例4-2~4-7も同様)。

(比較例4-2)

シラン粘土複合体-水分散体の代わりに160gの天然モンモリロナイトを用いた以外は実施例4-1と同様の方法によってポリエチレンテレフタレート樹脂を重合し、樹脂組成物を得、評価した。天然モンモリロナイトを直接添加しただけでは、 μm レベルの粗大な天然モンモリロナイトの粒子が分散しているのに過ぎないので、 $\eta_{\text{e}}-3\eta$ 、 $\Delta\eta_{\text{e}}$ 、および $J_{\text{e}0}\cdot\eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例4-3)

160gの天然モンモリロナイトに10gのA1120をスプレーを用いて直接噴霧し、1時間混合することによって処理した。すなわち、粘土層を劈開せず

に凝集体のまま処理した（これを、シラン処理モンモリロナイトと称す）。シラン処理モンモリロナイトには1級アミノ基、2級アミノ基およびメチレン基に由来する吸収帯が観測されたが、底面間隔は13 Åであり、初期値と変わっていなかった。このことは、該シラン処理モンモリロナイトは、本発明で用いられるシラン粘土複合体の構造とは異なることを意味する。

シラン粘土複合体－水分散体の代わりに、上記のシラン処理モンモリロナイトを用いた以外は、実施例4-1と同様の方法で熔融重縮合を行い、樹脂組成物を得、評価した。シラン処理モンモリロナイトは μm レベルの粗大な粒子として分散しているのに過ぎないので、 η_{sp}/c 、 $\Delta\eta_{\text{sp}}/c$ 、および $J_{\text{e},0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

（比較例4-4）

3000 gのEGに160 gの天然モンモリロナイトを加え、湿式ミルで5000 rpm、15分間攪拌した。水を用いていないので天然モンモリロナイトの底面間隔がほとんど拡大せず、また層も劈開していない。その状態で、10 gのA1120を加えてからさらに、実施例4-1と同じ条件で攪拌して混合物を調製した。該混合物から、固形分を分離、乾燥、粉碎した物には、1級アミノ基、2級アミノ基、およびメチレン基に由来する吸収帯が観測されたが、底面間隔は15 Åであり、初期値とほとんど変わっていなかった。このことは、本発明で用いられるシラン粘土複合体の構造とは異なることを意味する。

シラン粘土複合体－水分散体の代わりに、上記の混合物を用いた以外は、実施例4-1と同様の方法で熔融重縮合を行い、樹脂組成物を得、評価した。その結果、 μm レベルの粗大な粒子が分散しているのに過ぎないので、 η_{sp}/c 、 $\Delta\eta_{\text{sp}}/c$ 、および $J_{\text{e},0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。さらに、粗大な粒子のために表面性も損なわれた。

(比較例 4-5)

3000 g の EG に 160 g の天然モンモリロナイトを加え、湿式ミルで 5000 rpm、15 分間攪拌した。水を用いていないので天然モンモリロナイトの底面間隔がほとんど拡大せず、また層も劈開していない。

- 5 反応器に、EG と天然モンモリロナイトを攪拌したもの、2300 g の DMT、7.5 g の AO60、0.65 g の Ti (OBu)₄ を投入し、反応温度約 190℃ で約 3 時間攪拌して DMT と EG をエステル交換させた。次いで、反応温度 250~270℃ で、減圧下 (0.8~5.0 torr (0.106~0.665 MPa)) で、天然モンモリロナイトの存在下で熔融重縮合を行い、樹脂組成物
- 10 を得、評価した。天然モンモリロナイトを EG と混合して重合しただけでは、 μ m レベルの粗大な天然モンモリロナイトの粒子が分散しているのに過ぎないので、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例 4-6)

- 15 2 軸押出機 (日本製鋼 (株)、LABOTEX 30) を用い、2250 g のポリエチレンテレフタレート樹脂 (比較例 4-1 と同様の方法で得た) および 171 g のシラン処理モンモリロナイト (比較例 4-3 と同様の方法によって得た) を、設定温度 260~280℃、回転数 100 rpm の条件で熔融混練し、樹脂組成物を得、評価した。シラン処理モンモリロナイトを直接混練しただけでは、
- 20 μ m レベルの粗大な粒子が分散しているにすぎず、離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

(比較例 4-7)

イオン交換水 840 g と 280 g の天然モンモリロナイトとを超音波をかけて混合し、天然モンモリロナイトを膨潤させた。

- 25 40 mm 径 2 軸押出機 (日本製鋼 (株) 製、TEX 44) を用い、設定温度 260~280℃、回転数 350 rpm の条件にて、2250 g のポリエチレンテ

レフタレート樹脂（比較例 4 - 1 と同様の方法で得た）と上記混合物を溶融混練し（揮発する水分はベント口から減圧除去した）、樹脂組成物を得、評価した。このように、水で膨潤させた天然モンモリロナイトを樹脂と溶融混練しても、均一微分散しないために、 $\eta_e - 3\eta$ 、 $\Delta\eta_e$ 、および $J_{e0} \cdot \eta_0$ 値が望ましい範囲にならない。従って、射出成形しても離型性や成形サイクルは全く改善されなかった。

5

(表4-1)

実施例		4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6
イオン交換水	g	3000	2000	1200	3000	3000	3500
エチレングリコール			1000				
天然モンモリロナイト		160	160	50	160	160	
天然ベントナイト							280
A1120		10	10	3.5			14
A1230					10		
A187						10	
攪拌条件:回転数	rpm	5000	5000	5000	6000	6000	5000
攪拌条件:時間	hr	1.0	1.5	1.0	2.0	2.0	1.5
単離した粘土複合体の底面間隔	Å	26	20	22	21	19	27
FT-IRで測定された官能基		1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基	エポキシ基 エーテル基 メチレン基	1級アミノ基 2級アミノ基 メチレン基

(表4-2)

実施例			4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	
イオン交換水			g	3000	2000	1200	3000	3000	3500
エチレングリコール			g		1000				
天然モンモリロナイト			g	160	160	50	160	160	
天然ベントナイト			g						280
A1120			g	10	10	3.5			14
A1230			g				10		
A187			g					10	
重合性プレポリマー(BHET)(※1)			g	3000	3000	3000	3000	3000	3000
水分散体の添加速度			g/h	2500	2000	2500	2000	1400	1400
重合				溶融重合					
対数粘度			g/dl	0.58	0.60	0.61	0.61	0.59	0.54
灰分率			wt%	6.58	6.57	2.16	6.58	6.65	10.25
J _{θ0} ・η ₀			秒	2.5	1.1	1.0	2.2	2.0	3.2
η ₀ -3η			Pa・s	2477	1135	824	2277	2050	3099
Δη ₀			Pa・s	2340	989	756	2200	1980	3125
離型性	金型	60℃	—	○	○	○	○	○	○
		80℃	—	○	△	○	○	○	○
		100℃	—	○	△	○	○	○	○
		120℃	—	○	○	○	○	○	○
冷却時間	金型	60℃	秒	10	18	15	10	11	8
		80℃	秒	10	22	16	10	11	9
		100℃	秒	10	22	17	10	11	9
		120℃	秒	10	20	15	10	11	8
中心線平均粗さ			nm	22	85	18	22	22	32
分散粒子数[N]			個/wt%・100μ ²	132	30	140	122	115	198
平均アスペクト比			—	143	35	161	133	106	89
平均層厚			Å	75	390	70	84	105	60
最大層厚			Å	300	1350	280	350	350	240

(*1):BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(表4-3)

比較例			4-1	4-2	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7
イオン交換水	g								840
エチレングリコール	g					3000	3000		
天然モンモリロナイト	g			160	160	160	160	160	280
A1120	g				10	10		10	
重合性ポリマー(BHET) (*1)	g			3000	3000	3000			
重合性ポリマー(DMT) (*2)	g						2400		
ポリエチレンテレフタレート (*3)	g		2250					2250	3900
結晶化核剤 (*4)	g		4.5						
製造方法			溶融混練				溶融混練		
対数粘度	g/dl		0.62	0.62	0.63	0.62	0.63	0.62	0.62
灰分率	wt%		0.00	6.57	6.58	6.55	6.57	6.62	6.64
$J_{e0} \cdot \eta_0$	秒		0.20	0.21	0.21	0.23	0.21	0.20	0.20
$\eta_0 - 3 \eta$	Pa·s		175	182	186	185	180	176	185
$\Delta \eta_0$	Pa·s		244	250	248	256	249	228	236
離型性	金型 60°C	—	○	×	×	△	△	×	×
	80°C	—	△	×	×	×	×	×	×
	100°C	—	×	×	×	×	×	×	×
	120°C	—	○	×	×	×	×	×	×
冷却時間	金型 60°C	秒	35	成形不可	成形不可	45	46	成形不可	成形不可
	80°C	秒	50	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
	100°C	秒	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
	120°C	秒	35	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可	成形不可
中心線平均粗さ		nm	20	806	750	668	670	660	668
分散粒子数[N]		個/wt%・100 μ^2	未測定	1	1	3	3	1	10
平均アスペクト比 (*5)		—	未測定	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5	2.5
平均層厚 (*6)		Å	未測定	3.2万	3.3万	9800	9900	3.0万	2800
最大層厚 (*7)		Å	未測定	90万	93万	2.5万	2.6万	90万	8100

(*1): BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(*2): DMT:ジメチルテレフタレート

(*3): 比較例1と同様の方法で重合したポリエチレンテレフタレート樹脂

(*4): p-tert-ブチル安息香酸ナトリウム

(*5): 板状に分散しなかったので、分散粒子の長径/短径の平均値とした。

(*6): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の平均値とした。

(*7): 板状に分散しなかったので、分散粒子の短径の最大値とした。

産業上の利用可能性

以上、詳述したように、本発明によれば、膨潤性ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、膨潤性ケイ酸塩の凝集粒子を非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化するために、膨潤性ケイ酸塩にシラン系化合物を導入してシラン粘土複合体とする。これにより、樹脂中において、シラン粘土複合体の平均層厚を500 Å以下にすること、あるいは必要に応じて最大層厚を2000 Å以下にすること、または、平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300にすると共に、面積100 μm^2 中に存在するシラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数（[N] 値）を30以上にすることが可能になる。

本発明によれば、ポリカーボネート樹脂においては、透明性および表面外観に悪影響を及ぼすことなく、機械的特性、荷重たわみ温度改良、異方性抑制への効果が効率的に得られる。ポリアリレート樹脂中においては、透明性および表面平滑性を損なうことなく、剛性および反り低減への効果が効率的に得られる。熱可塑性ポリエステル樹脂組成物においては、表面性を損なうことなく、機械的特性、耐熱性、および寸法安定性改善への効果が効率的に得られる。

熱可塑性ポリエステル樹脂においては、さらに、所定のレオロジー特性を与えることにより、冷却時間および金型温度などの成形条件、ならびに離型性および成形サイクル改善への効果が効率的に得られる。

請求の範囲

1. 樹脂およびシラン粘土複合体を含有する樹脂組成物であつて、

該樹脂はポリカーボネート、ポリアリレートおよび熱可塑性ポリエステルからなる群から選択され、該シラン粘土複合体は膨潤性ケイ酸塩に一般式 (1) :



(式中、nは0~3の整数であり、Yは置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基であり、Xは加水分解性基または水酸基であり、n個のYおよび4-n個のXは、それぞれ同種でも異種でもよい)

で表されるシラン系化合物が導入されることにより調製され、そして

以下の (a) および (b) の少なくとも1方の条件が満たされ:

(a) 該シラン粘土複合体の平均層厚が500 Å以下であること; および

(b) [N] 値が30以上 (ここで [N] 値は、該樹脂組成物の面積100 μm²中に存在する、該シラン粘土複合体の単位重量比率当たりの粒子数として定義される) であり、かつ平均アスペクト比が10~300 (ここで平均アスペクト比は、該シラン粘土複合体の層長と層厚との比の平均として定義される) であること;

ここで、該樹脂が熱可塑性ポリエステルである場合、さらに以下の (i) ~ (iii) の少なくとも1つの条件が満たされる、樹脂組成物:

(i) 温度280℃、歪み速度100 (1/s) での樹脂組成物の伸長粘度 η_e と剪断粘度 η の3倍値との差 ($\eta_e - 3\eta$) が300 Pa·s 以上であること;

(ii) 温度280℃において、歪み速度100 (1/s) と歪み速度1000 (1/s) とでの樹脂組成物の伸長粘度 η_e の差 $\Delta\eta_e$ が500 Pa·s 以上であること; および

(iii) 温度280℃において、樹脂組成物の平衡コンプライアンス J_{e0} とゼロ剪断粘度 η_0 との積 $J_{e0} \eta_0$ が0.8秒以上であること。

2. 前記樹脂がポリカーボネートである、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

3. 前記樹脂がポリアリレートである、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

5

4. 前記樹脂が熱可塑性ポリエステルである、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

5. 前記 (i) ~ (i i i) のすべての条件が満たされる、請求項 4 に記載の樹脂組成物。

10

6. 前記シラン粘土複合体の平均層厚が 5 0 0 Å 以下であり、かつ最大層厚が 2 0 0 0 Å 以下である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

7. [N] 値が 3 0 以上である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

15

8. 平均アスペクト比が 1 0 ~ 3 0 0 である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

9. 請求項 1 に記載の樹脂組成物の製造方法であって、

(A) 前記シラン粘土複合体と分散媒とを含む粘土分散体を調製する工程、

20

(B) 重合性プレポリマーと該粘土分散体とを混合する工程、および

(C) 該重合性プレポリマーを重合して、前記樹脂を形成する工程を包含し、

ここで、該樹脂が熱可塑性ポリエステルである場合、工程 (A) において、該粘土分散体は、水を含有する分散媒を含む、方法。

25

1 0. 工程 (A) において調製される粘土分散体中のシラン粘土複合体の底面間隔が、前記膨潤性ケイ酸塩の初期の底面間隔の 3 倍以上である、請求項 9 に記載

の製造方法。

1 1. 射出成形用である、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

5 1 2. 前記樹脂が熱可塑性ポリエステルである、請求項 1 1 に記載の樹脂組成物

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L67/00, C08G63/78, C08G64/20, C08K3/34, C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G63/78-63/87, C08G64/20-64/38, C08K3/34, C08L67/00-67/04, C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-118792, A (Mitsubishi Chemical Corporation), 06 May, 1997 (06.05.97), page 2, left column, lines 2-10; page 2, right column, line 47 to page 3, left column, line 24, (Family: none)	1-12
A	JP, 6-89236, B2 (Toray Industries, Inc.), 09 November, 1994 (09.11.94), page 1, left column, lines 2-9; page 3, left column, lines 28-35 (Family: none)	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 January, 2000 (07.01.00)

Date of mailing of the international search report

18 January, 2000 (18.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/05627

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08L67/00, C08G63/78, C08G64/20, C08K3/34, C08L69/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' C08G63/78-63/87, C08G64/20-64/38, C08K3/34, C08L67/00-67/04, C08L69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 9-118792, A (三菱化学株式会社) 6. 5月. 1997 (06. 05. 97)、第2頁左欄第2行-第10行、第2頁右欄第47行-第3頁左欄第24行 (パテントファミリーなし)	1-12
A	JP, 6-89236, B2 (東レ株式会社) 9. 11月. 1994 (09. 11. 94)、第1頁左欄第2行-第9行、第3頁左欄第28行-第35行 (パテントファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 01. 00

国際調査報告の発送日

18.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



Creation date: 11-21-2003

Indexing Officer: BSEBHATU - BURUK SEBHATU

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 09806485

Legal Date: 06-22-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	M905	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on